JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN
DER
C H E M I E.

HERAUSGEGEBEN

VON

A. v. BAEYER, O. WALLACH, E. FISCHER,
C. GRAEBE, TH. ZINCKE UND J. THIELE.

BAND **410.**

UNIVERSITY
LIBRARY
PRINCETON

LEIPZIG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG
1915.

Digitized by Google

Digitized by Google

Inhaltsanzeige des 410. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel:

Harries, C., Über die Einwirkung des Ozons auf organische Verbindungen. (Vierte zusammenfassende Abhandlung.) 1

Seitz, Richard, Zur Kenntnis der Ozonide des Pinens und Cyclohexens 21

Wagner, Hans, Zur Kenntnis der Ozonide des Cyclopentens 29

Comberg, Friedrich, Zur Kenntnis der Konstitution des Citronellals 40

Düvel, Friedrich, Zur Kenntnis der Konstitution des Dimethylpiperidins und des Piperylens 54

Morrell, George Francis, Über Dihydrocarvylamin, Dihydroterpenylamin und Carvylamin 70

Smith, Sydney, Über 1-Methyl-2-amino-4-äthanoylcyclohexan 82

Lénárt, Georg H., Über Aldehyde der Pyridin- und Piperidinreihe 95

Zweites Heft.

Aus dem chemischen Institut der Universität Straßburg:

Weitz, Ernst, Über die Stickstoffverbindungen des Goldes 117

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Helsingfors:

Aschan, Ossian, Konstitutionsbestimmungen in der Camphengruppe. [Sechste Abhandlung.] 222

Aschan, Ossian, Konstitutionsbestimmungen in der Camphengruppe. [Siebente Abhandlung.] 240

JUL -81916 370093

Digitized by Google

Drittes Heft.

Seite

Mitteilungen aus den chemischen Instituten der Universitäten Greifswald und Marburg:

v. Auwers, K., R. Hinterseber und W. Treppmann, Über einfache hydroaromatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole und Ketone 257

v. Auwers, K., Über Beziehungen zwischen Konstitution und physikalischen Eigenschaften isomerer und homologer hydroaromatischer Verbindungen 287

Mitteilungen aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Hannover; von Robert Behrend:

Behrend, Robert, und Rudolf Zieger, Über die Oxydation der Harnsäure in alkalischer Lösung, III . . . 337

Mohrmann, Gerhard, Über die Sulfonierung des Benzols, II 373

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN DER CHEMIE.

410. Band.

Über die Einwirkung des Ozons auf organische Verbindungen;

von *C. Harries.*

[Vierte zusammenfassende Abhandlung.]

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingelaufen am 12. April 1915.)

Meine bisherigen Untersuchungen[1]) über die Einwirkung des Ozons auf organische Verbindungen sind im wesentlichen nach drei Richtungen ausgeführt worden, nämlich: in erster Linie um den Reaktionsverlauf bei der Einwirkung des Ozons festzustellen, wobei auch die Beantwortung der Frage nach der Zusammensetzung des Rohozons einbezogen wurde. In zweiter Linie um diese Reaktion zur Konstitutions- und Konfigurationsbestimmung von ungesättigten Körpern zu benutzen, nachdem sie in allen Hauptzügen aufgeklärt war. Hierbei handelte es sich meistens um die Festlegung der noch unsicheren Lage ihrer Doppelbindungen. Endlich um die Reaktion zur präparativen Bereitung von neuen Körpern anzuwenden, welche auf bisher betretenen Wegen nicht zugänglich waren. — Auch in der letzten Zeit sind eine Anzahl von Arbeiten entstanden, welche noch einige hierbei offen gebliebene Probleme zu lösen versuchten. — Ehe ich aber die bemerkenswertesten Resultate der-

[1]) Diese Annalen **343**, 311 (1905); **374**, 288 (1910); **390**, 236 (1912).

Digitized by Google

selben bespreche, fasse ich kurz noch einmal die allgemeinen Ergebnisse der Ozonreaktion zusammen.

Betrachtungen über die Ozonreaktion im allgemeinen.

Ein Fachgenosse hat kürzlich behauptet, die Ozonreaktion wäre lange nicht so anwendbar wie die Wasserstoffreduktion mit katalytisch wirkenden Metallen. Ich habe mich bisher stets gehütet, einen solchen Vergleich zu ziehen. Da diese beiden Reaktionen aber nun einmal in Parallele gesetzt worden sind, möchte ich mich über ihre Vorzüge und Nachteile eingehender aussprechen. — Allerdings kann man zugestehen, daß eine gewisse Ähnlichkeit in ihrer Anwendbarkeit besteht. In beiden Fällen bringt man außer dem Wasserstoff oder Sauerstoff nichts herein, was die Isolierung der Reaktionsprodukte später erschweren könnte. Weiter lassen sich auch überall, wo man mit Wasserstoff und Platin oder Palladium hydrieren kann, Ozonide herstellen und selbst die Reaktionsphasen verlaufen ähnlich. So hat Willstätter[1]) gezeigt, daß *Naphthalin* mit Platin und Wasserstoff nur an einem Kern unter Aufnahme von 4 Atomen Wasserstoff zu *Tetrahydronaphthalin* hydriert wird, während früher festgestellt wurde, daß Naphthalin ein Diozonid[2]) liefert. Willstätter zog aus seinen Ergebnissen für die Konstitution des Naphthalins ähnliche Schlußfolgerungen wie ich früher. Man kann sagen, daß man überall da, wo sich ein Körper katalytisch hydrieren läßt, auch Ozonderivate aus ihnen erhalten wird, aber nicht umgekehrt. Z. B. war bisher alle Mühe vergeblich, den *Kautschuk* zu hydrieren, obwohl sich die Einwirkung des Ozons außerordentlich leicht vollzieht. In dieser Richtung ließen sich noch mehrere Beispiele auffinden. Ein wesentlicher Vorzug der katalytischen Hydrierungsmethode nach Paal, Skita und Willstätter besteht in ihrer äußerst bequemen und wohlfeilen Anwendbarkeit, während der komplette Ozon-

[1]) Willstätter und Hatt, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1471 (1912).
[2]) Diese Annalen **343**, 337 (1905).

Digitized by Google

apparat eine kostspielige Einrichtung verlangt, die sich nicht jedes Laboratorium leisten kann. Außerdem ist die Bearbeitung der Ozonide schwieriger und verlangt von Fall zu Fall eine individuelle experimentelle Behandlung. Von Fachgenossen, die die Methode anwenden wollten und keine Erfolge damit erzielen konnten, wurde gewöhnlich der Fehler begangen, daß sie nicht genügend Material opfern mochten, um die Untersuchung durchzuführen. Bei Anwendung von Permanganat oder Chromsäure hätten sie aber im gleichen Falle sicher stets viel mehr Material verschwenden müssen.

In technischer Beziehung kann die neue Hydrierungsmethode als geradezu ideal bezeichnet werden und mit ihrer Hilfe ist Außerordentliches geleistet worden. Ich erinnere an die Hydrierung der Phenole zu Ketohexamethylenen nach Sabatier und die Härtung öliger Fette. Die Ozonmethode kann auf solche Erfolge noch nicht zurückblicken, das Ozon stellt sich immer noch zu teuer und läßt sich auch im großen unbequem anwenden, doch wird sich dies wohl in Zukunft auch ändern.

Es sei mir aber gestattet, einige unbedingte Vorzüge der Ozonmethode hervorzuheben. Nach meiner Meinung besitzt die Hydrierungsmethode im wesentlichen nur Wert in präparativer Hinsicht, indem sie gestattet, neue Körper direkt aus den ungesättigten Verbindungen herzustellen. Über die Stellung der Doppelbindung erfährt man durch die Hydrierung nichts. Mit Hilfe des Ozons gelingt es aber auch diese Stellung genau festzulegen. Gesetzt den Fall, man sollte die Lage der Doppelbindung in einem aromatischen Körper mit ungesättigter Seitenkette ermitteln

I $(y)C_6H_xCH{=}CH.CH_3$ oder II $(y)C_6H_xCH_2.CH{=}CH_2$.

Durch Hydrierung kann ich nur erfahren, daß eine Doppelbindung überhaupt in der Seitenkette liegt, aber nicht ihren Ort. Bei der Ozonierung kann ich schon aus dem leicht oder schwer zersetzlichen Charakter des Ozonids ersehen, ob die Doppelbindung I oder II vor-

Digitized by Google

handen ist[1]), sicherer natürlich durch die Isolierung der Spaltprodukte. Man kann daher ruhig sagen, die Ozonmethode ist nicht nur allgemeiner anwendbar als die Hydrierungsmethode, sondern sie dringt viel tiefer in das Wesen der Verbindung ein.

Zweierlei Schwierigkeiten bei ihrer Anwendung, welche sich im Laufe der Zeit öfters unbequem bemerkbar gemacht haben, möchte ich aber nicht unerwähnt lassen. Lange Zeit war es unmöglich, bei gewissen Körperklassen, besonders Alkoholen der Terpenkörper und ungesättigten Phenolen, einheitliche normale Ozonderivate herzustellen. Dieses Problem erscheint aber jetzt als gelöst, nachdem gezeigt worden ist, daß man das Rohozon vor dem Einleiten mit 5prozentiger Natronlauge und konz. Schwefelsäure waschen und weiter in solchen Fällen in sehr verdünnter Lösung arbeiten muß.[2]) Es hat sich bei diesen Untersuchungen beweisen lassen, daß starkes Ozon wie z. B. beim *Cholesterin*, *Terpineol* u. a. m. wasserabspaltend wirken kann und man dann Ozonderivate von zweifach ungesättigten Körpern erhält. — Sodann erhielt man bei cyclischen hydrierten Kohlenwasserstoffen Ozonide, deren Zusammensetzung zwischen denen des normalen (O_3) und des Oxozonids (O_4) lag. Durch richtige Behandlung, die eben geschildert, gelingt es jetzt in fast allen Fällen, je nach Wunsch die normalen oder die Oxozonide zu gewinnen.

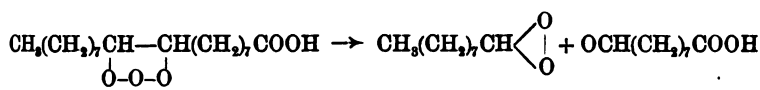
Die zweite Schwierigkeit, die auch jetzt noch nicht vollständig behoben ist, besteht darin, daß bei der Zerlegung der Ozonide durch Wasser oder Eisessig häufig sehr beständige Peroxyde der Aldehyde oder Ketone auftreten können, deren Existenz man vor der Ozonreaktion überhaupt nicht kannte. Sind diese Peroxyde krystallisierbar wie z. B. das Nonylaldehydperoxyd aus Ölsäureozonid[3])

[1]) Harries, diese Annalen **374**, 306 (1910).

[2]) Harries und Seitz, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 941 (1912); Harries und Haarmann, ebenda **48**, 32 (1915).

[3]) Harries und Frank, diese Annalen **374**, 364 (1910).

Digitized by Google



so ist die Verbindung verhältnismäßig einfach aufzuklären. Unangenehmer liegt die Sache, wenn ölige Peroxyde entstehen, die meistens Gemische mit den öligen Aldehyden bilden und durch ihre Oxydationsfähigkeit verhindern, daß man diese mit den gewöhnlichen Reagenzien, wie Phenylhydrazin, Semicarbazid und Hydroxylamin in fester Form abscheiden kann.

In solchen Fällen sind zwei Möglichkeiten vorhanden, entweder man zerstört die Peroxyde mit Alkali oder Alkalicarbonaten und führt sie dadurch in die zugehörigen Ketone oder Säuren über — die Aldehyde werden allerdings hierbei meistens verharzt — oder man reduziert die Ozonide in ätherischer Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure. Letztere Methode haben wir kürzlich mit Erfolg bei den Phenolen mit ungesättigter Seitenkette[1]) angewendet, sie führt zur Erhaltung der Aldehyde.

Für die präparative Weiterbehandlung der Spaltungsprodukte der Ozonide und ihre Isolierung, namentlich wenn es sich um zahlreiche Möglichkeiten handelt, ist zu empfehlen, die neulich ausgeprobte Methode anzuwenden, die darin besteht, daß man die wäßrige Lösung, in welcher die Ozonide bis zur Zersetzung gekocht wurden, sofort mit gefälltem Calciumcarbonat neutralisiert, auf welchem Wege man die neutralen von den sauren Bestandteilen trennt und eine verharzende Einwirkung der letzteren auf die ersteren beim Eindampfen herabsetzt.[2])

Zur Charakteristik der Ozonide.

In der dritten Abhandlung habe ich gemeinschaftlich mit Evers[3]) gezeigt, daß das symmetrische Butylen vier verschiedene Ozonderivate zu liefern vermag, nämlich

[1]) Harries und Haarmann, a. a. O.
[2]) Harries und Fonrobert, diese Annalen **406**, 206 (1914).
[3]) Harries und Evers, diese Annalen **390**, 238 (1912).

Digitized by Google

handen ist[1]), sicherer natürlich durch die Isolierung der Spaltprodukte. Man kann daher ruhig sagen, die Ozonmethode ist nicht nur allgemeiner anwendbar als die Hydrierungsmethode, sondern sie dringt viel tiefer in das Wesen der Verbindung ein.

Zweierlei Schwierigkeiten bei ihrer Anwendung, welche sich im Laufe der Zeit öfters unbequem bemerkbar gemacht haben, möchte ich aber nicht unerwähnt lassen. Lange Zeit war es unmöglich, bei gewissen Körperklassen, besonders Alkoholen der Terpenkörper und ungesättigten Phenolen, einheitliche normale Ozonderivate herzustellen. Dieses Problem erscheint aber jetzt als gelöst, nachdem gezeigt worden ist, daß man das Rohozon vor dem Einleiten mit 5prozentiger Natronlauge und konz. Schwefelsäure waschen und weiter in solchen Fällen in sehr verdünnter Lösung arbeiten muß.[2]) Es hat sich bei diesen Untersuchungen beweisen lassen, daß starkes Ozon wie z. B. beim *Cholesterin*, *Terpineol* u. a. m. wasserabspaltend wirken kann und man dann Ozonderivate von zweifach ungesättigten Körpern erhält. — Sodann erhielt man bei cyclischen hydrierten Kohlenwasserstoffen Ozonide, deren Zusammensetzung zwischen denen des normalen (O_3) und des Oxozonids (O_4) lag. Durch richtige Behandlung, die eben geschildert, gelingt es jetzt in fast allen Fällen, je nach Wunsch die normalen oder die Oxozonide zu gewinnen.

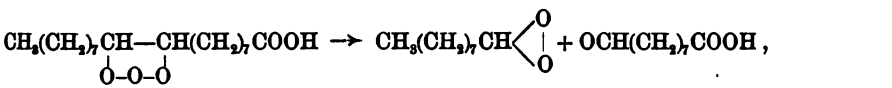
Die zweite Schwierigkeit, die auch jetzt noch nicht vollständig behoben ist, besteht darin, daß bei der Zerlegung der Ozonide durch Wasser oder Eisessig häufig sehr beständige Peroxyde der Aldehyde oder Ketone auftreten können, deren Existenz man vor der Ozonreaktion überhaupt nicht kannte. Sind diese Peroxyde krystallisierbar wie z. B. das Nonylaldehydperoxyd aus Ölsäureozonid[3])

[1]) Harries, diese Annalen **374**, 306 (1910).

[2]) Harries und Seitz, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 941 (1912); Harries und Haarmann, ebenda **48**, 32 (1915).

[3]) Harries und Frank, diese Annalen **374**, 364 (1910).

Digitized by Google



so ist die Verbindung verhältnismäßig einfach aufzuklären. Unangenehmer liegt die Sache, wenn ölige Peroxyde entstehen, die meistens Gemische mit den öligen Aldehyden bilden und durch ihre Oxydationsfähigkeit verhindern, daß man diese mit den gewöhnlichen Reagenzien, wie Phenylhydrazin, Semicarbazid und Hydroxylamin in fester Form abscheiden kann.

In solchen Fällen sind zwei Möglichkeiten vorhanden, entweder man zerstört die Peroxyde mit Alkali oder Alkalicarbonaten und führt sie dadurch in die zugehörigen Ketone oder Säuren über — die Aldehyde werden allerdings hierbei meistens verharzt — oder man reduziert die Ozonide in ätherischer Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure. Letztere Methode haben wir kürzlich mit Erfolg bei den Phenolen mit ungesättigter Seitenkette[1]) angewendet, sie führt zur Erhaltung der Aldehyde.

Für die präparative Weiterbehandlung der Spaltungsprodukte der Ozonide und ihre Isolierung, namentlich wenn es sich um zahlreiche Möglichkeiten handelt, ist zu empfehlen, die neulich ausgeprobte Methode anzuwenden, die darin besteht, daß man die wäßrige Lösung, in welcher die Ozonide bis zur Zersetzung gekocht wurden, sofort mit gefälltem Calciumcarbonat neutralisiert, auf welchem Wege man die neutralen von den sauren Bestandteilen trennt und eine verharzende Einwirkung der letzteren auf die ersteren beim Eindampfen herabsetzt.[2])

Zur Charakteristik der Ozonide.

In der dritten Abhandlung habe ich gemeinschaftlich mit Evers[3]) gezeigt, daß das symmetrische Butylen vier verschiedene Ozonderivate zu liefern vermag, nämlich

[1]) Harries und Haarmann, a. a. O.
[2]) Harries und Fonrobert, diese Annalen **406**, 206 (1914).
[3]) Harries und Evers, diese Annalen **390**, 238 (1912).

Digitized by Google

mit gewaschenem Ozon ein destillierbares normales *monomeres Ozonid* $(CH_3CH)_2O_3$, dann ein dickköliges dimolekulares, nicht destillierbares Ozonid derselben Zusammensetzung, welches gleichzeitig mit dem ersteren entsteht. Mit ungewaschenem Ozon bildet sich ein destillierbares *monomeres Oxozonid* $(CH_3CH)_2O_4$ und gleichzeitig ein *dimeres Dioxozonid*, welches sich analog dem dimolekularen normalen Ozonid verhält. — Ich weise aber darauf hin, daß die Resultate der Molekulargewichtsbestimmungen, welche nach der kryoskopischen Methode erzielt wurden, nicht einwandfrei erscheinen, weil sich die Verbindungen in Lösung sehr leicht zersetzen. Mit Sicherheit kann man aber sagen, daß die dickköligen im Gegensatz zu den flüssigen Ozoniden polymer sind.

Ich habe damals die Vermutung ausgesprochen, daß das Ozon wie das Oxozon bei niederer Temperatur möglicherweise dimolekular seien,

$$2O_3 \rightleftharpoons (O_3)_2 \quad \text{und} \quad 2O_4 \rightleftharpoons (O_4)_2,$$

und sich als dimolekulare Verbindungen anlagern. Wenn diese Annahme richtig ist, so müßten sich bei starkem Abkühlen mehr von den polymeren Ozoniden und Oxozoniden als von den flüssigen bilden, während umgekehrt bei steigender Temperatur eine Zunahme der letzteren zu Ungunsten der ersteren erfolgen sollte.

In der Tat scheinen die dahingehenden Experimente für diese Annahme zu sprechen.

Seitz[1]) fand bei der Wiederholung der Versuche von H. Neresheimer[2]) über die Ozonisierung des *Pinens* folgende Verschiebung:

	bei etwa 12°	0°	bei − 20°
festes Ozonid . .	0,3 Proz.	3,5 Proz.	18,5 Proz.
flüssiges Ozonid .	99,7 „	96,5 „	81,5 „

Beim Wiederholen der Versuche über das *Cyclohexen*[3])

[1]) Inaug.-Diss. Kiel 1913.

[2]) Harries und H. Neresheimer, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 38 (1907).

[3]) Harries und v. Splava-Neyman, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 3552 (1908).

Digitized by Google

fand Seitz neu ein dünnflüssiges destillierbares also monomeres Ozonid; dieses entstand bei 10—12° in einer Ausbeute von 14—17 Proz., bei 0° aber nur in 6,6 prozentiger Ausbeute, das andere war festes polymeres Ozonid.

Wagner[1]) konnte, als er das von Tank[2]) zuerst bearbeitete *Cyclopenten* unter gleichen Gesichtspunkten ozonisierte, analoge Beobachtungen machen.

Beim Ozonisieren des Cyclopentens in Chloräthyl bei tiefer Temperatur erhielt er ein krystallinisches normales polymeres Ozonid neben Spuren einer monomeren Verbindung; ozonisierte er aber bei einer Temperatur von + 5 bis 10°, so bildete sich öliges, anscheinend monomeres Ozonid. Diese Resultate regen an, das Ozon selbst daraufhin zu untersuchen, ob es bei niederer Temperatur eine andere Molekulargröße als bei Zimmertemperatur, bei der Ladenburg seine Molbestimmungen ausführte, besitzt.

Zur Beurteilung der Frage, ob bei der Einwirkung des Ozons eine Umlagerung der Doppelbindung eintreten kann.

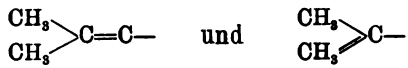
Die Beantwortung dieser Frage, ob bei der Einwirkung des Ozons ein Bindungswechsel ähnlich wie bei derjenigen des Permanganats eintreten kann, ist wichtig, weil darin letzten Endes die Zuverlässigkeit der Anwendung der Ozonreaktion für die Konstitutionsbestimmung enthalten ist. Allerdings sind die Fälle, wo eine Umlagerung vor sich gehen kann bzw. wo der Verdacht vorliegt, daß durch das Ozon eine Umlagerung bewirkt worden ist, verhältnismäßig wenig zahlreich. Es handelt sich, soweit nach unseren umfangreichen Untersuchungen bisher beobachtet worden ist, hauptsächlich um die Gruppierung

---

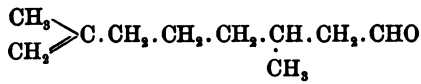
[1]) Inaug.-Diss. Kiel 1913.

[2]) Harries und Tank, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 1701 (1908). Über eine ähnliche Untersuchung, das *Methylcylopenten* betreffend, siehe H. Berger, Inaug.-Diss. Kiel 1914.

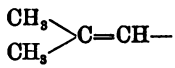
Digitized by Google



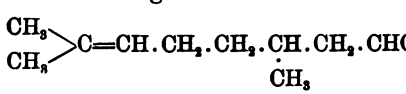
wie sie bei den Terpenkörpern offenen und isozyklischen Charakters mitunter vorkommt. Das beste Beispiel, um über diese Verhältnisse Klarheit zu erhalten, bildet das *Citronellal*, für dessen Konstitution ich früher die Formel



wahrscheinlich gemacht habe.[1]) — Bei der Einwirkung wässerigen Permanganats[2]) erhält man hier immer insofern eindeutige Resultate, als man nur Abkömmlinge der Gruppierung



erhält. Nur mit Permanganat in Acetonlösung lassen sich Zwischenprodukte isolieren, auf die ich nachher näher eingehen will. Auch bei der Einwirkung des Ozons gewinnt man Ergebnisse, wie schon früher gezeigt worden ist, die ähnlich wie beim Permanganat verlaufen, aber immerhin darauf hindeuten, daß im *Citronellal* ein Gemisch von Verbindungen vorliegt. Man kann nämlich nach diesen Untersuchungen[3]) aus der Menge von Aceton bzw. Acetonsuperoxyd und *β-Methyladipinsäure*, welche zunächst als einzig faßbare Spaltungsprodukte isoliert wurden, auf einen Gehalt von mindestens 40 Proz. der Verbindung



des sogenannten *Rhodinals* schließen.

Da diese Untersuchungen nicht hinreichende Klarheit gebracht haben, setzte ich sie mit meinem Schüler Georg

[1]) Harries und Schauwecker, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2981 (1901).

[2]) Tiemann und Schmidt, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 903 (1896).

[3]) Harries und Himmelmann, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2187 (1908).

Digitized by Google

Wagner[1]) fort. Wir ließen Ozon, nicht wie früher direkt auf den Aldehyd einwirken, sondern auf dessen *Dimethylacetal.* Aber auch die Spaltung des Ozonids des Dimethylacetals führte nicht zu dem gewünschten Ergebnis, weil im wesentlichen nur Acetonsuperoxyd und β-Methyladipinsäure nachzuweisen waren. Es gelang allerdings, noch einen neuen Körper aus den Spaltungsprodukten herauszudestillieren, für den Wagner die Formel eines Ketoaldehyds annahm:

$$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.\underset{\cdot}{CH}.CH_2.CHO$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_3$$

Dieses Produkt müßte identisch sein mit dem Ketoaldehyd, der früher durch Oxydation des Dihydroxycitronellalacetals mit Chromsäure in kleiner Menge erhalten wurde,[2]) war es aber nicht, denn der vermeintliche Ketoaldehyd lieferte nur ein Monosemicarbazon. Wagner konnte diesen Befund noch nicht erklären. — Sowohl Himmelmann als auch Wagner beobachteten bei der Ozonidzersetzung das Auftreten von Peroxyden, die bei der Trennung der Spaltprodukte durch Destillation im Vakuum sich teilweise in Säuren umlagerten und als solche verharzend auf die neutral reagierenden Anteile einwirkten. Festgestellt wurde ferner von Wagner, daß bei der Zerlegung des Ozonids des *Citronellaldimethylacetals* durch Wasser die Acetalgruppen abgespalten werden, daß also das Ziel, die Aldehydgruppe durch Acetalisierung vor den Veränderungen zu schützen, nicht erreicht worden war.

Da bei der Untersuchungsmethode der Zersetzungsprodukte der Ozonide in den letzten Jahren wesentliche Verbesserungen erzielt worden sind, die namentlich darauf hinausgingen, die verharzende Wirkung der Säuren und Peroxyde auf die entstehenden Aldehyde und Ketone aufzuheben und die Peroxyde, wie vorhin geschildert

---

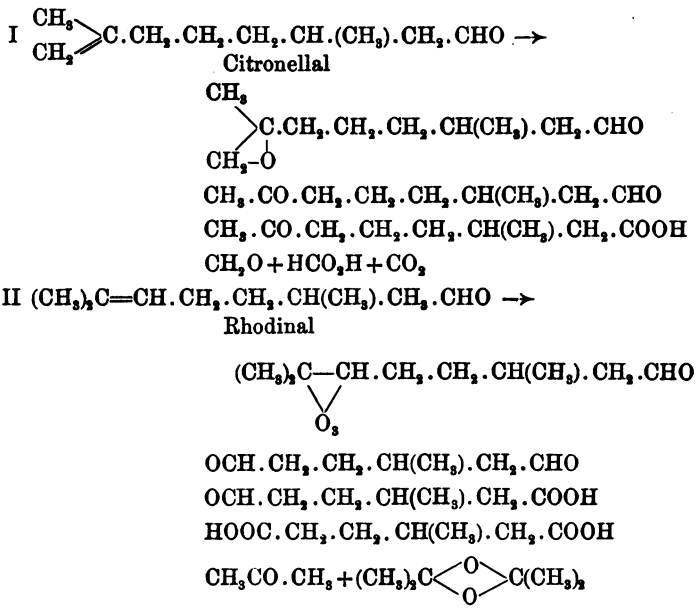
[1]) G. Wagner, Inaug.-Diss. Kiel 1913.

[2]) Harries und Schauwecker, a. a. O.

Digitized by Google

wurde, zu zerstören, so griff ich das Problem in Gemeinschaft mit Friedrich Comberg[1]) von neuem an. — Wir sind, wenn auch nicht zu erschöpfenden, so doch zu wesentlich besseren Resultaten gelangt. *Hierbei ist auch eine ganz neue Reaktion bei der Zerlegung der Ozonide beobachtet worden*, auf die ich nachher zurückkomme.

Wenn man die Resultate, welche bei Zerlegung des Citronellaldimethylacetalozonids erhalten werden, verstehen will, so ist es notwendig, sich zunächst einmal klar zu machen, welche Verbindungen überhaupt nach den beiden Formeln des *Citronellals* und *Rhodinals* in Betracht kommen können. Es sind dies folgende, wenn man die Acetale außer Rücksicht läßt:



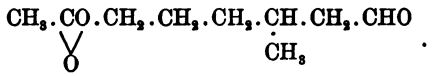
Obwohl das Auftreten dieser zahlreichen Verbindungen schon genügend Schwierigkeiten für ihre Trennung und Identifizierung gemacht haben würde, hat die Unter-

[1]) Inaug.-Diss. Kiel 1914.

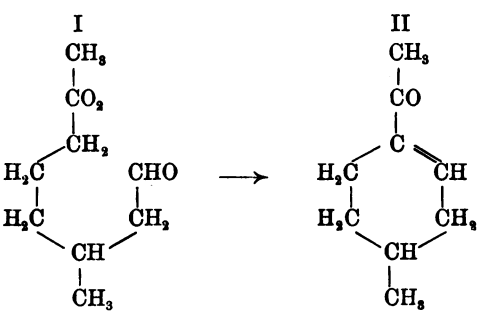
Digitized by Google

suchung gelehrt, daß diese Möglichkeiten durchaus nicht die einzigen sind, sondern daß auch noch Zwischenprodukte derselben, nämlich *Peroxyde* entstehen. Um diese zu entfernen, werden die Zersetzungsprodukte, welche sich nicht an Calciumcarbonat binden lassen, in ihren niedriger siedenden Anteilen mit 10 proz. Kaliumcarbonatlösung, in ihren höher siedenden, bei denen geringere Polymerisationsgefahr vorlag, mit 10 proz. Natronlauge behandelt. Aus den Peroxyden der Ketone bilden sich hierbei Ketone. Allerdings wirkt die Natronlauge kondensierend, und so ist es nicht verwunderlich, daß man an Stelle der offenen unter Abspaltung von Wasser cyclische Produkte erhält. Es sind so gefunden worden:

Von indifferenten Produkten, das Peroxyd des *Methyloktanonals*



Dieses geht durch Erhitzen mit Kalilauge in ein cyclisches Derivat über, das *Äthanoyl-4-methylcyclohexen* (-1), von folgender Formel



Die Konstitution dieser Verbindung II war leicht dadurch aufzuklären, daß sie sich als identisch erwies mit einem Keton, welches Wallach[1]) vor mehreren Jahren auf einem andern Wege gewonnen hatte. Wallach ging vom 1,4-Methylcyclohexenäthan aus. Dessen Nitrosylchlorid-Additionsprodukt wurde mittels Natriumacetat

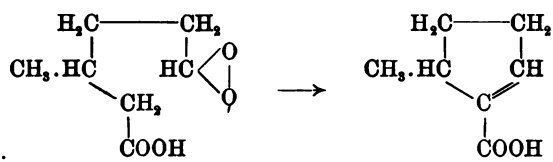
[1]) Wallach und Evans, diese Annalen **360**, 54 (1908).

Digitized by Google

Salzsäure entzogen. Das hierbei entstehende Oxim geht bei der Verseifung in das *Tetrahydro-p-acettoluol* über. Wagner hat dieses Keton schon in den Händen gehabt, aber für das Methyloctanonal gehalten.

Das Tetrahydro-p-acettoluol kann sich nur aus dem Ketoaldehydperoxyd der Formel I gebildet haben, welches seinerseits aus dem echten Citronellal bei der Oxydation durch Ozon entstehen muß.

Während so das Vorkommen des echten Citronellals im käuflichen Citronellal erwiesen worden ist, kann andererseits eine Reihe von Verbindungen erhalten werden, welche auf eine Beimischung an Rhodinal hindeuten (siehe die Übersicht S. 51). So erhielten wir außer der schon früher beobachteten *β-Methyladipinsäure* den *Halbaldehyd* derselben neben *Acetonsuperoxyd*, dann eine neue Säure, die wir als *5-Methylcyclopentencarbonsäure* ansprechen und ihre Entstehung aus dem Halbperoxyd der *β-Methyladipinsäure* nach folgendem Schema erklären:



Auch der Dialdehyd selbst scheint sich zu bilden, denn es kann ein leicht flüchtiges Produkt isoliert werden, welches wahrscheinlich einen *Methylcyclopentenaldehyd* darstellt, durch Wasserabspaltung aus dem *Methyladipindialdehyd* entstanden.

Diese Resultate würden darauf hindeuten, daß das Citronellal ein Gemisch von 2 Körpern ist. Himmelmann hatte schon angenommen, daß in demselben mindestens 40 Proz. *Rhodinal*, nach den aufgefundenen Quantitäten Acetonsuperoxyd einerseits und der Methyladipinsäure andererseits berechnet, vorliegen müsse.

Da jetzt noch größere Mengen vom *Halbaldehyd der β-Methyladipinsäure* isoliert werden konnten, so stellt sich das Ergebnis anders dar und wir müssen danach be-

Digitized by Google

rechnen, daß das Verhältnis umgekehrt ist als bisher angenommen wurde, nämlich 60 Proz. *Rhodinal* und 40 Proz. *Citronellal.*

Mit diesen Befunden steht nun nicht im Einklang, daß das *Citronellal* ein schon von Tiemann und Schmidt[1]) beschriebenes *Semicarbazon* liefert, dessen Schmelzpunkt konstant bei 84° liegt. Wir untersuchten infolgedessen dieses Produkt in der Annahme, daß es ebenfalls ein Gemisch darstelle, näher, konnten aber trotz sehr sorgfältiger Untersuchung durch Umkrystallisieren keine Schmelzpunktveränderung feststellen und können nur die Ergebnisse der Untersuchung von Tiemann und Schmidt bestätigen. Auch aus der Mutterlauge konnte kein anders schmelzendes Semicarbazon isoliert werden. Danach sollte man annehmen, daß das *Citronellal* mit Semicarbazid nur nach einer Richtung reagiert.

Als wir nun das Semicarbazon mit Ozon behandelten, fanden wir zunächst, daß dabei glatt ein Molekül Ozon angelagert wird, während die Semicarbazongruppe unverändert bleibt. Bei der Spaltung dieses Ozonids konnten wir aber zwei *Semicarbazone* isolieren. Ferner erhielten wir *Ameisensäure*, *Kohlensäure* und *Acetonsuperoxyd.* Letzteres allerdings in ganz geringer Menge.

Wir identifizierten die beiden Semicarbazone als *Methyloktanonalmonosemicarbazon*

$$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}H.CH_2.CH{=}N.NH.CO.NH_2\,,$$

welches also dem normalen Citronellal entspricht, und als *Semicarbazon des Halbaldehyds* der *γ-Methyladipinsäure*

$$HOOC.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}H.CH_2.CH{=}N.NHCO.NH_2\,,$$

welches sich vom Rhodinal herleitet.

Nach diesem Ergebnis berechnet sich das Mengenverhältnis vom Citronellal zum Rhodinal wieder anders, nämlich: 60 Proz. *Citronellal* gegenüber 40 Proz. *Rhodinal.*

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 34 (1897); **31**, 3307 (1898).

Digitized by Google

Hiernach müßte man eigentlich annehmen, daß das Ozon eine umlagernde Wirkung auf die Doppelbindung ausüben kann, da das Semicarbazon einen durchaus einheitlichen Eindruck macht. Bewiesen scheint mir diese Annahme allerdings noch nicht, da es doch nicht ausgeschlossen ist, daß in dem Citronellalsemicarbazon ein außerordentlich schwer zu trennendes Gemenge von Semicarbazonen vorliegt, welch letztere selbstverständlich die größte Ähnlichkeit miteinander besitzen müssen.

An Hand der Erfahrungen, welche bei der Untersuchung des Citronellalacetals mit Ozon gemacht wurden, erscheint es angebracht, jetzt die älteren[1]) Ergebnisse der Oxydation dieses Körpers zu erläutern. In wäßriger Lösung erhält man in einer Ausbeute von 50—60 Proz. das Acetal des Halbaldehyds der β-Methyladipinsäure neben dem Glykol Dihydroxycitronellalacetal. Wird letzteres mit Chromsäure weiter behandelt, so kann man zwei Körper isolieren, einen flüssigen Ketonaldehyd, der als γ-Methyloctanonal angesprochen wurde:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ H_2COH \end{matrix}\!\!>\!C(OH).CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2CHO \rightarrow$$
$$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CHO,$$

sodann ein dickes Öl $C_{10}H_{18}O_3$ von aldehydischen Eigenschaften, dem die Formel eines Oxydialdehyds beigelegt wurde:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ H_2COH \end{matrix}\!\!>\!C(OH).CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CHO \rightarrow$$
$$\begin{matrix} CH_3 \\ OCH \end{matrix}\!\!>\!C(OH).CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CHO.$$

Es ist aber jetzt wahrscheinlicher, daß dieser Körper vom Rhodinal abstammt. Auch seine Eigenschaften, wie seine Beständigkeit sprechen mehr für einen Oxyketonaldehyd als für einen Oxydialdehyd. Seine Entstehung wäre dann in folgender Weise zu erklären:

$$(CH_3)_2.C(OH).CH(OH).CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CHO \rightarrow$$
$$(CH_3)_2.C(OH).CO.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CHO.$$

[1]) Harries und Schauwecker, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2981 (1901).

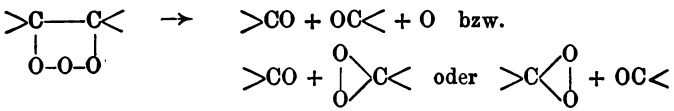
Digitized by Google

Er würde dann in Analogie zu setzen sein mit dem Oxydiketon, welches man durch Oxydation des Dihydromethylheptenons mit Chromsäure erhalten kann und dessen Konstitution sichergestellt ist.[1])

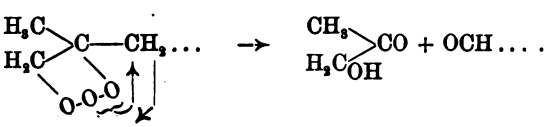
$(CH_3)_2:C(OH).CH(OH).CH_2.CH_2.CO.CH_3 \rightarrow$
$(CH_3)_2:C(OH).CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$.

Über eine neue Reaktion bei der Spaltung der Ozonide.

Bisher ist stets die Bildung der Zersetzungsprodukte, welche bei der Zerlegung der Ozonide gewonnen wurden, ganz einheitlich nach folgenden Gleichungen zu erklären gewesen. Es entstehen entweder Aldehyd bzw. Säure oder Keton, als Zwischenprodukte die Peroxyde.



Jetzt hat sich herausgestellt, daß sich als Umsetzungsprodukt des *Citronellalozonids* (auch des Citronellolozonids) *Acetol*, $CH_3.CO.CH_2OH$, bildet, also ein *Ketoalkohol*. Zunächst ist die Bildung desselben verblüffend. Man kann sie aber auch erklären, indem man annimmt, daß sich an das Citronellal normalerweise Ozon anlagert und dann eine peroxydartige Umlagerung in folgender Weise statt hat:



Man könnte diese Reaktion zu einer Deutung heranziehen, wie aus dem normalen Citronellal Verbindungen entstehen von einem Typus, der eigentlich vom Rhodinal abstammt, wie *Methyladipindialdehyd* und die ganze Reihe der möglichen Oxydationsprodukte bis zur *β-Methyladipin-*

[1]) Harries, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1179 (1902); s. a. Ciamician und Silber, ebenda **46**, 3083 (1913).

Digitized by Google

säure. Ich würde auch ohne weiteres annehmen, daß das Auftreten dieser letzteren Reihe von Verbindungen einer solchen Reaktion ihre Entstehung verdanke, wenn nicht die gefundene Menge des Acetols recht gering wäre.

Außerdem gewinnt man merkwürdigerweise das *Acetol* bei der Zerlegung des *Ozonids* des *Citronellalsemicarbazons* nicht einmal in Spuren, wo doch auch nachgewiesen werden kann, daß beiderlei Abkömmlinge gebildet werden. Damit wird die vorstehend gegebene Erklärung für die allgemeine Reaktion hinfällig; es soll aber nicht bestritten werden, daß eine Nebenreaktion in dieser Weise stattfindet.

Weitere Beiträge zur Verwendung des Ozons als Hilfsmittel zur Konstitutionsaufklärung insbesondere bei stickstoffhaltigen Verbindungen.

Bisher sind stickstoffhaltige Verbindungen noch wenig auf ihr Verhalten gegen Ozon untersucht worden. Ich habe früher einmal erwähnt, daß die Oximidogruppe durch Ozon als Salpetersäure unter Regenerierung des Carbonyls abgetrennt werden kann. Im vorigen Kapitel ist mitgeteilt worden, daß die Semicarbazongruppe intakt bleibt. Es war noch weiter eingehend zu bearbeiten, ob sich die doppelte Bindung in Aminen ganz allgemein wie im Allylamin verhält, von dem ich gezeigt habe, daß es in normaler Weise unter Bildung von Formaldehyd und Aminoacetaldehyd oxydiert wird.[1])

Bekanntlich erhielt im Jahre 1881 A. W. von Hofmann[2]) bei der erschöpfenden Methylierung des Piperidins neben dem 2fach ungesättigten Kohlenwasserstoff Piperylen eine Base von der Zusammensetzung $C_7H_{15}N$, die er Dimethylpiperidin nannte. Von Ladenburg[3]) und

[1]) Harries und Reichard, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 612 (1904); Harries und Petersen, ebenda **43**, 634 (1910).

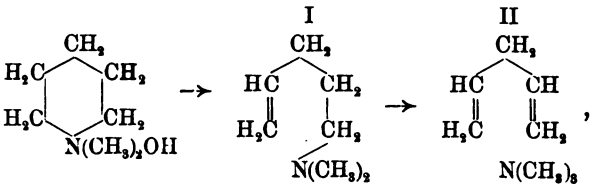
[2]) Hofmann, Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 659 (1881).

[3]) Ladenburg, Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2057 (1883).

Digitized by Google

besonders G. Merling[1]) ist die Reaktion in der Weise aufgeklärt worden, wie sie noch heute Gültigkeit besitzt. Sie zeigten, daß hierbei zunächst eine Ringaufspaltung stattfindet und schließlich bei erschöpfender Methylierung Trimethylamin unter Bildung eines aliphatischen, 2fach ungesättigten Kohlenwasserstoffes, des *Piperylens*, abgetrennt wird.

Nach Ladenburg und Merling besitzt das sogenannte *Dimethylpiperidin* die Formel I



während sich für das Piperylen die Formel II ergeben würde.

Nun hat aber Thiele[2]) auf Grund experimenteller Versuche dem *Piperylen* eine andere Formel, nämlich diejenige eines *α-Methylbutadiens*, $CH_3.CH{=}CH.CH{=}CH_2$ zugewiesen. Bei der Oxydation mit Permanganat erhielt er nämlich *Essigsäure* und *Ameisensäure*, die er als Spaltungsprodukte eines Körpers der letzten Formel erklärt. *Oxalsäure* jedoch, die als Mittelspaltungsstück hätte entstehen müssen, konnte er nicht nachweisen. — Gelegentlich der Untersuchungen von Schönberg[3]) über den *Piperylenkautschuk* war beobachtet worden, daß das Piperylen zwei verschiedene *Tetrabromide*, ein krystallinisches und ein flüssiges bildet, daß ferner sein Siedepunkt ziemlich unscharf ist und endlich die Polymerisation des *Piperylens* zum entsprechenden *Kautschuk* sehr träge verläuft. Man muß das Piperylen, um es zu

[1]) Merling, Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 2621 (1886); diese Annalen **264**, 310 (1891).

[2]) Thiele, diese Annalen **319**, 226 (1901).

[3]) Diese Annalen **395**, 243 (1912); W. Schönberg, Inaug.-Diss. Kiel 1913.

Digitized by Google

polymerisieren, bedeutend höher als das Isopren und das einfache Butadien erhitzen. Sodann tritt auch bei sehr langem Verweilen auf der höheren Temperatur nur eine geringfügige Polymerisierung ein. Immer bleibt ein unverhältnismäßig großer Teil des Piperylens unverändert. Dieser unveränderte Kohlenwasserstoff, welcher einen ungenauen Siedepunkt hat, läßt sich durch weiteres Erhitzen noch viel schwerer zur Polymerisation bringen, liefert aber trotzdem die beiden verschiedenen Tetrabromide, das krystallinische und das flüssige. Es lag also der Gedanke nahe, anzunehmen, daß das bisher als einheitlich angesehene Piperylen die ihm von Thiele zugewiesene Konstitution nicht besitzt oder wenigstens ein Gemisch sei. Wenn das *Piperylen* nämlich *1,4-Pentadien* wäre, würde sich die geringe Polymerisationsfähigkeit erklären lassen. — Unter diesen Gesichtspunkten wurde das Problem von mehreren Seiten experimentell von Friedrich Düvel angegriffen. — Zuerst war zu erweisen, daß sich in dem Hofmannschen *Dimethylpiperidin* die doppelte Bindung in der von Ladenburg und Merling angenommenen Stellung befindet. Dies konnte einerseits durch Synthese des *Dimethylpiperidins* aus *Pentamethylendibromid* und *Trimethylamin*, andererseits durch direkte Oxydation des Hofmannschen Dimethylpiperidins durch Ozon erwiesen werden. Die Einwirkung von *Trimethylamin* direkt auf Pentamethylendibromid führt in der Hauptsache unter Abspaltung von einem Molekül Bromwasserstoff zu dem *Dimethylpiperidin.*

Die Reaktionen lassen sich in folgenden Gleichungen wiedergeben:

$$BrCH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.Br + 2\,N(CH_3)_3 \rightarrow$$
$$N(CH_3)_3HBr + CH_2{=}CH.CH_2.CH_2.CH_2N(CH_3)_2 \rightarrow$$
$$CH_2{=}CH.CH_2.CH{=}CH_2 \text{ oder } CH_3.CH{=}CH-CH{=}CH_2.$$

Bei der erschöpfenden Methylierung erhält man hieraus dasselbe *Piperylen* wie aus Piperidin.

Bei der Oxydation des *Dimethylpiperidins* durch

Digitized by Google

Ozon entstand *Dimethylaminobutyraldehyd* (*4-Dimethylaminobutanal*):

$CH_2{=}CH.CH_2.CH_2.CH_2.N(CH_3)_2 \rightarrow OCH.CH_2.CH_2.CH_2.N(CH_3)_2$.

Aus diesem Befunde kann mit Sicherheit geschlossen werden, daß sich die doppelte Bindung in der bisher angenommenen 4,5-Stellung befindet, denn wäre sie in 3,4-Stellung, so müßte sich *Dimethylaminopropionaldehyd* nachweisen lassen. — Der *Dimethylaminobutyraldehyd*, einer von den bisher wenig bekannten Vertretern der Aminoaldehyde, ist eingehend untersucht worden.

Nun käme es noch darauf an nachzuweisen, ob beim Übergang des *Dimethylpiperidins* in *Piperylen* gemäß der Thieleschen Annahme eine Verschiebung der Doppelbindung eintritt. Infolgedessen versuchten wir die Aufklärung des *Piperylens* selbst durch Ozon auszuführen Diese stellte sich als außerordentlich schwierig heraus, da das *Piperylen* mit Ozon ein furchtbar explosives Diozonid liefert. Es gelang zwar, die Spaltungsprodukte dieses Ozonids herzustellen, aber gerade so wie beim Permanganat war es nicht möglich, einen entscheidenden Rückschluß aus den Spaltungsprodukten auf die Konstitution des *Piperylens* zu ziehen, so daß dieser Teil der Untersuchung als nicht abgeschlossen angesehen werden muß.

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen ist noch das Allylamin resp. das *Carbäthoxyallylamin* herangezogen worden. Es hat sich herausgestellt, daß man durch Einführung der Carbäthoxygruppe in das Allylamin die Aminogruppe soweit schützen kann, daß es gelingt, den *Carbäthoxyaminoacetaldehyd* in freiem Zustande zu isolieren.

Über diese Versuche, die vorzeitig abgebrochen werden mußten, ist bereits kurz[1]) referiert worden.

An die Arbeiten, welche die Absicht verfolgten, sowohl die Konstitution aufzuklären wie gleichzeitig die

[1]) Harries und Düvel, Ber. d. d. chem. Ges. 47, 3344 (1914).

Digitized by Google

dabei gebildeten neuen stickstoffhaltigen Körper zu isolieren, lehnen sich ähnliche Untersuchungen von Morrell und Sydney Smith[1]) an.

Morrell[2]) hat früher schon gezeigt, daß durch Oxydation des *Benzoyldihydrocarvylamins* mit Ozon ein *1-Methyl-2-benzoylamino-4-äthanoylcyclohexan* entsteht, woraus hervorgeht, daß die Lage der Doppelbindung im Dihydrocarvylamin noch dieselbe wie im Carvoxim ist, nämlich sich in 8,9 befindet.

Ferner hat Morrell[3]) bewiesen, daß durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure aus dem Dihydrocarvylamin das *Dihydroterpenylamin* entsteht, bei dem die Doppelbindung von 8,9 nach 8,4 gewandert ist. Er konnte dies erhärten durch Oxydation der Benzoylverbindung mit Ozon, indem er dabei das *1-Methyl-2-benzoylaminocyclohexanon* (*-4*) in zwei Formen erhielt.

Die Benzoylaminoketone sind außerordentlich beständig, das Benzoyl läßt sich selbst nach stundenlangem Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr bis 120° nicht abspalten. Geht man jedoch mit der Temperatur höher, so wird die freie Ketobase zerstört.

Smith hat nun in einer Reihe von Versuchen festgestellt, daß sich auch das *Formyl-*, das *Acetyl-*, das *Semioxalyl-* und das *Carboxäthyl-dihydrocarvylamin* zu entsprechenden Ketonen oxydieren lassen. Dabei stellte sich heraus, daß das Formyl- und Semioxalylderivat sich am leichtesten spalten lassen, das Carboxäthyl sich aber, obgleich es etwas schwieriger spaltbar ist, am besten zur Verseifung eignet, und es gelang durch Salzsäure, hier die freie Base zu erhalten.

Diese Arbeit wird gegenwärtig noch, da sie zu einer Reihe sehr interessanter Substanzen geführt hat, von Jean Müller fortgesetzt, wurde aber leider durch den Krieg unterbrochen.

---

[1]) Inaug.-Diss. Kiel 1914.

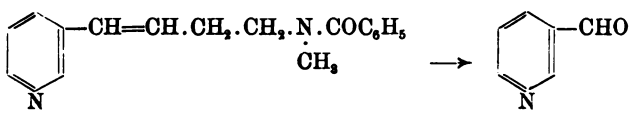
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2565 (1911); Inaug.-Diss. Kiel 1912.

[3]) Inaug.-Diss. Kiel 1912.

Digitized by Google

Bei allen zuletzt beschriebenen Verbindungen handelt es sich um stickstoffhaltige Körper, Aminoaldehyde und Aminoketone, welche mit Hilfe des Ozons präparativ zugänglich gemacht wurden.

Hierher gehört auch eine Untersuchung von Georg H. Lénárt über Aldehyde der Pyridinreihe. Lénárt[1]) hat schon kurz über das Resultat berichtet. Er zeigt, daß man durch Oxydation des *α-Stilbazols* zum *α-Pyridylaldehyd* kommen kann. Mit Hilfe des α-Pyridylaldehyds sind eine Reihe Derivate hergestellt worden, die beweisen, daß dieser Aldehyd sich ganz analog wie der Benzaldehyd verhält. Die Derivate krystallisieren fast ebenso schön wie diejenigen des Benzaldehyds. Auch der β-Pyridylaldehyd hat sich nach dieser Methode aus dem von Pinner[2]) entdeckten *Benzoylmetanikotin* isolieren lassen:



Benzoylmetanicotin — β-Pyridylaldehyd.

Dieser *β-Pyridylaldehyd* zeigt in seinen Eigenschaften, soweit sie bisher untersucht worden sind, die größte Ähnlichkeit mit dem α-Aldehyd.

Experimenteller Teil.

Zur Kenntnis der Ozonide des Pinens und Cyclohexens;

von *Richard Seitz.*

Von H. Neresheimer[3]) ist zuerst ein festes und ein öliges *Pinenozonid* beschrieben worden, es gelang ihm aber nicht, mit Rohozon, wie damals üblich, ein

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 808 (1914); Inaug.-Diss. Kgl.Techn. Hochschule Berlin 1914.

[2]) Pinner, Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 1057, 2863 (1894); Löffler, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 3433 (1909).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 38 (1908).

Digitized by Google

festes Pinenozonid der normalen Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_3$ darzustellen, er erhielt nur Gemische von $C_{10}H_{16}O_3$ und $C_{10}H_{16}O_4$ und fand den Zersetzungspunkt 80—85°.

Pinen.

Das Pinen gewann ich aus französischem Terpentinöl, indem ich die Fraktion 159—160° zweimal unter gewöhnlichem Druck und schließlich im Vakuum destillierte (46° bei 11 mm Druck).

Zunächst studierte ich das Verhalten des Pinens gegen einen Ozon-Sauerstoffstrom, dessen Gehalt an Ozon durch Waschen mit 5prozentiger Natronlauge und konz. Schwefelsäure auf 4,8—9,3 Proz. herabgedrückt war (bei 10—15 Litern Stundengeschwindigkeit). Dieses Reinozon leitete ich in eine Lösung von 9 g Pinen in 50 ccm Hexan, bis Brom nicht mehr addiert wurde. Es schied sich dabei ein weißer, fester und ein gelblicher, öliger Körper aus. Nach dem Abgießen des Hexans löste ich das Öl in absolutem Äther und verdampfte das Hexan im Vakuum. Ungelöst blieben in dem Äther 1,3 g festes Ozonid, das im Vakuum getrocknet und dann analysiert wurde (I):

I. 0,1279 g gaben 0,3016 CO_2 und 0,1021 H_2O.
II. 0,1366 g „ 0,3241 CO_2 „ 0,1064 H_2O.
III. 0,1225 g „ 0,3025 CO_2 „ 0,0994 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_3$	Gef. I	II	III	Neresheimer fand:
C	65,18	64,31	64,71	67,35	62,95
H	8,76	8,93	8,71	9,07	8,52

Aus dem Äther erhielt ich 8 g eines sirupösen, im Vakuum sich stark aufblähenden Ozonids (Analyse II).

Der Rückstand aus dem Hexan (3,2 g) war öliger Konsistenz und lieferte die Analysenzahlen in III.

Einfluß der Temperatur auf die Bildung der öligen und festen Ozonide.

Um zu sehen, welchen Einfluß die Temperatur bei der Ozonisation auf die Ausbeute an festem und flüs-

Digitized by Google

sigem Ozonid hat, behandelte ich je 10,0 g Pinen, gelöst in 50 ccm Petroläther, mit gewaschenem Ozon und erhielt bei Kühlung mit

	Kältemischung: I	Eis: II	Wasser: III
Festes Ozonid	2,6	0,5	0,04
Aus dem Äther: halbfestes Ozonid . .	7,2	9,5	11,0
Aus dem Petroläther: öliger Körper .	5,2	5,5	5,9
	15,0	15,5	15,9

Aus dem öligen Produkt konnte ich im Vakuum bis 85° (15 mm Druck) eine dünnflüssige, stechend riechende Flüssigkeit isolieren, und zwar aus

I 0,9 g II 1,0 g III 1,4 g

Der Rückstand war von dickflüssiger Konsistenz. Die Gesamtausbeute an halbfestem Ozonid betrug daher aus

I 11,5 g II 14,0 g III 14,5 g

Untersuchung des dünnflüssigen Destillates.

Um zu untersuchen, ob in dem dünnflüssigen Destillat ein Ozonid des Pinen vorliegt, stellte ich eine größere Menge davon her. Aus 100,0 g Pinen erhielt ich beim Eindampfen des Petroläthers einen Rückstand, der im Vakuum bei 18 mm Druck 19,2 g eines dünnflüssigen Destillates lieferte.

Bei dessen Fraktionierung erhielt ich:

1. Fraktion bis 60° (18 mm Druck) .	10,0 g
2. „ 60—75°	3,0 g
3. „ 75—90°	4,0 g
4. Rückstand	2,0 g
	19,0 g

Die Fraktion 3 trocknete ich über Chlorcalcium und destillierte sie darauf nochmals. Alsdann gab sie die folgende Analyse I:

I. 0,1775 g gaben 0,4235 CO_2 und 0,1543 H_2O.
II. 0,1182 g „ 0,2770 CO_2 und 0,1091 H_2O.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_3$	Gef. I	II
C	65,18	65,03	63,91
H	8,76	9,72	10,33

Die Fraktion 2 destillierte ich zum zweitenmal, Analyse II.

Nach diesen Analysenergebnissen läßt sich darauf schließen, daß ein Ozonid in diesen Fraktionen enthalten ist.

Da es sich aber herausstellte, daß das Destillat noch Brom entfärbte, wurde die weitere Untersuchung als zu schwierig, auf diesen Wege zu einem reinen, normalen, monomeren Ozonid zu gelangen, aufgegeben.

Cyclohexen.

Die Ozonisierung des Cyclohexens ist zuerst von H. Neresheimer[1]) untersucht worden. Er fand ein festes Ozonid neben wenig eines öligen. v. Splawa-Neyman[2]) zeigte, daß sich das feste Ozonid in zwei durch ihren Schmelzpunkt verschiedene Anteile trennen läßt, von denen er das höher schmelzende (bei 115 bis 120°) das β- und das niedriger schmelzende (bei etwa 75°) das α-Ozonid nannte. Die Analysenwerte des letzteren stimmten bereits leidlich mit den für das normale Ozonid $C_6H_{10}O_3$ berechneten überein, während das β-Ozonid Werte lieferte, die mehr nach denen eines Oxozonids $C_6H_{10}O_4$ hinneigten. Es war daher von Interesse, diese Körper noch einmal nach den neueren Erfahrungen zu bereiten und auch festzustellen, ob das Cyclohexen ein destillierbares öliges Ozonid wie das Butylen bildet, da a priori anzunehmen ist, daß die festen Verbindungen polymer, wahrscheinlich dimer sind. — In der Tat hat sich dieses ölige monomere Ozonid, wenn auch nur in kleiner Menge, auffinden lassen.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2848 (1906).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 3552 (1908).

Digitized by Google

Sodann wurde gezeigt, daß sich das *feste polymere Ozonid* unter allen Umständen bildet, ob man nun in verdünnter oder konzentrierter Lösung mit gewaschenem oder starkem ungewaschenen Ozon arbeitet.

Ein *Cyclohexenoxozonid* entsteht in geringer Menge, wenn beim Ozonisieren in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff Spuren von Carbonylchlorid auftreten. Ein ganz reines Oxozonid war bisher überhaupt nicht zu erhalten. G. Wagner zeigte, daß man eine solche Verbindung gewinnen kann, wenn man Cyclohexen in Chloroform mit 18—20 prozentigem Rohozon möglichst lange behandelt. Man nennt jetzt das α- und das β-Ozonid von Splawa-Neyman richtiger polymeres *Cyclohexenozonid* und polymeres *Cyclohexenoxozonid.*

Das monomere Cyclohexenozonid.

Um das flüssige Ozonid, welches bei der Ozonisation des Cyclohexens in kleiner Menge entsteht, zu bereiten, ozonisierte ich dasselbe mit gewaschenem 6—9prozentigem Ozon und erhielt aus 17,0 g Cyclohexen in 340 ccm Hexan 12 g festes Ozonid, welches ausfiel, und 2,4 g dünnflüssiges Ozonid durch Verdunsten der Hexanmutterlauge. Letzteres wurde bei 10 mm Druck zweimal destilliert. Die von 47—52° unter 10 mm siedende Fraktion ergab die Werte in I, während die von II aus einem bei 59—59,5 unter 15 mm siedenden Anteil gewonnen wurden.

I. 0,1706 g gaben 0,3512 CO_2 und 0,1276 H_2O.
II. 0,1886 g „ 0,3883 CO_2 „ 0,1293 H_2O.

	Ber. für $C_6H_{10}O_3$	Gef. I	Gef. II
C	55,35	55,82	56,15
H	7,75	8,31	7,66

Das Ozonid bildet eine bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von stechend unangenehmem Geruch, es ist in kaltem Wasser schwer, in warmem leichter löslich, wobei es schon zum Teil zersetzt wird. Man er-

Digitized by Google

sieht dies daraus, daß die wäßrige Lösung starke Reaktion auf Wasserstoffsuperoxyd anzeigt und Fehlingsche Lösung reduziert. Explosive Eigenschaften besitzt es wenig.

Das feste polymere Ozonid.

Diese Verbindung erhält man leicht, wenn man das Cyclohexen, in *Hexan* im Verhältnis 5:100 gelöst, mit gewaschenem 9prozentigen Ozon (Analyse I), aber auch mit ungewaschenem stärksten Ozon gerade eben bis zur Sättigung behandelt (II), dabei verursacht Gegenwart von Spuren von Chlorwasserstoff keine Änderung der Zusammensetzung, III und IV.

Die ausfallende feste weiße Masse wird mit absolutem Äther angerührt, wobei sie körnig wird. Sie schmilzt dann ungefähr bei 60—65° und explodiert beim Erhitzen auf etwa 140—150° heftig. Sie wird nur von wenigen Lösungsmitteln wie siedendem Alkohol, absolutem Äther, Chloroform aufgenommen. Sehr wahrscheinlich besitzt die Verbindung die doppelte Molekulargröße.

I. 0,1247 g gaben 0,2506 CO_2 und 0,0909 H_2O.
II. 0,1239 g „ 0,2519 CO_2 „ 0,0886 H_2O.
III. 0,1226 g „ 0,2483 CO_2 „ 0,0832 H_2O.
IV. 0,1220 g „ 0,2477 CO_2 „ 0,0870 H_2O.

	Ber. für $(C_6H_{10}O_3)_2$	Gef. I	II	III	IV
C	55,35	55,07	55,45	55,24	55,37
H	7,75	8,19	7,99	7,59	7,97

Nahm man dagegen die Ozonisierung in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff vor, so erhielt man Werte, die zwischen denen für $C_6H_{10}O_3$ und $C_6H_{10}O_4$ lagen, wie sie schon von Splawa-Neyman erhalten wurden. Setzte man zur Hexanlösung eine kleine Menge Carbonylchlorid, so erhielt man ähnliche Analysenwerte. Auch in Chloräthyl gewann ich dieselben Abweichungen.

Digitized by Google

Bestimmung der Zersetzungsgeschwindigkeit
(nach Harries u. v. Splawa-Neyman.)

Subst. 6,2 g. Wasser 95 ccm. Temp. 120°.

0	Stunde	. . . 6,2 g		$1^1/_2$	Stunden	. . . 0,52 g
$^1/_2$	„	. . . 3,85 g		2	„	. . . 0,25 g
1	„	. . . 1,43 g		$2^1/_2$	„	. . . 0,1 g

Isolierung der Spaltungsprodukte.

20,0 g Cyclohexenozonid erhitzte ich in zwei Portionen mit je 60,0 g Wasser 2—3 Stunden im Glycerinbade bei 120—125°. Ungelöst blieben 0,5 g.

Nachdem bei möglichst niedriger Temperatur im Vakuum das Wasser abdestilliert war, unterwarf ich den braunen Rückstand der fraktionierten Destillation:

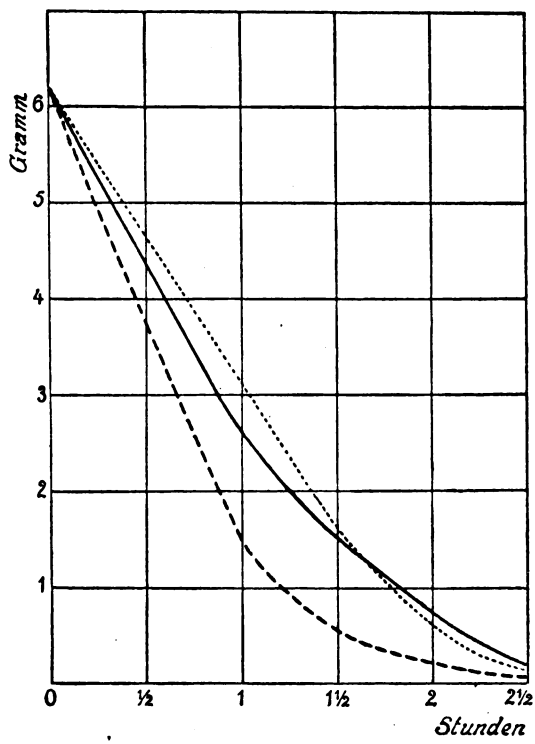


Fig. 1. *Spaltungskurven der Cyclohexenozonide.*
——— normales Ozonid.
..... α-Ozonid von v. Splawa-Neyman bestimmt.
– – – – β-Ozonid „ „ „ „

Digitized by Google

sieht dies daraus, daß die wäßrige Lösung starke Reaktion auf Wasserstoffsuperoxyd anzeigt und Fehlingsche Lösung reduziert. Explosive Eigenschaften besitzt es wenig.

Das feste polymere Ozonid.

Diese Verbindung erhält man leicht, wenn man das Cyclohexen, in *Hexan* im Verhältnis 5:100 gelöst, mit gewaschenem 9prozentigen Ozon (Analyse I), aber auch mit ungewaschenem stärksten Ozon gerade eben bis zur Sättigung behandelt (II), dabei verursacht Gegenwart von Spuren von Chlorwasserstoff keine Änderung der Zusammensetzung, III und IV.

Die ausfallende feste weiße Masse wird mit absolutem Äther angerührt, wobei sie körnig wird. Sie schmilzt dann ungefähr bei 60—65° und explodiert beim Erhitzen auf etwa 140—150° heftig. Sie wird nur von wenigen Lösungsmitteln wie siedendem Alkohol, absolutem Äther, Chloroform aufgenommen. Sehr wahrscheinlich besitzt die Verbindung die doppelte Molekulargröße.

I. 0,1247 g gaben 0,2506 CO_2 und 0,0909 H_2O.
II. 0,1239 g „ 0,2519 CO_2 „ 0,0886 H_2O.
III. 0,1226 g „ 0,2483 CO_2 „ 0,0832 H_2O.
IV. 0,1220 g „ 0,2477 CO_2 „ 0,0870 H_2O.

	Ber. für $(C_6H_{10}O_3)_2$	Gef. I	II	III	IV
C	55,35	55,07	55,45	55,24	55,37
H	7,75	8,19	7,99	7,59	7,97

Nahm man dagegen die Ozonisierung in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff vor, so erhielt man Werte, die zwischen denen für $C_6H_{10}O_3$ und $C_6H_{10}O_4$ lagen, wie sie schon von Splawa-Neyman erhalten wurden. Setzte man zur Hexanlösung eine kleine Menge Carbonylchlorid, so erhielt man ähnliche Analysenwerte. Auch in Chloräthyl gewann ich dieselben Abweichungen.

Digitized by Google

Bestimmung der Zersetzungsgeschwindigkeit
(nach Harries u. v. Splawa-Neyman.)

Subst. 6,2 g. Wasser 95 ccm. Temp. 120°.

0	Stunde	. . .	6,2 g	$1^1/_2$	Stunden	. . .	0,52 g
$^1/_2$	„	. . .	3,85 g	2	„	. . .	0,25 g
1	„	. . .	1,43 g	$2^1/_2$	„	. . .	0,1 g

Isolierung der Spaltungsprodukte.

20,0 g Cyclohexenozonid erhitzte ich in zwei Portionen mit je 60,0 g Wasser 2—3 Stunden im Glycerinbade bei 120—125°. Ungelöst blieben 0,5 g.

Nachdem bei möglichst niedriger Temperatur im Vakuum das Wasser abdestilliert war, unterwarf ich den braunen Rückstand der fraktionierten Destillation:

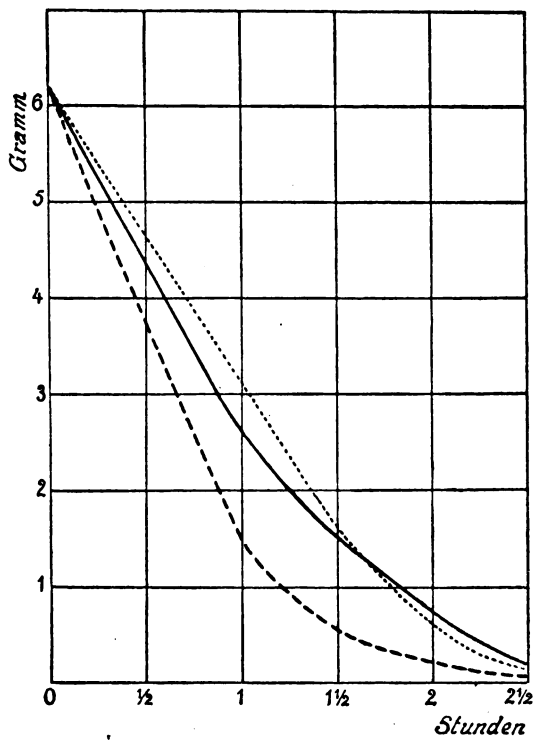


Fig. 1. *Spaltungskurven der Cyclohexenozonide.*
——— normales Ozonid.
..... α-Ozonid von v. Splawa-Neyman bestimmt.
– – – – β-Ozonid „ „ „ „

Digitized by Google

1. Fraktion	55—67° (15 mm) . .	0,9 g
2. „	67—115°	0,8 g
3. „	115—185°	5,2 g
4. Rückstand		7,2 g
3. Fraktion	a) 115—155° . .	0,6 g
	b) 155—162° . .	3,3 g
	c) Rückstand . .	1,2 g

Zur Kontrolle identifizierte ich die aufgefundenen Zersetzungsprodukte durch den Schmelzpunkt ihrer Derivate.

Die erste Fraktion besteht aus *Cyclopentenaldehyd*, dessen Semicarbazon aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert den Schmelzp. 208—209° zeigte.

Die zweite Fraktion gab mit p-Nitrophenylhydrazin das *Bisnitrophenylhydrazon des Adipindialdehyds*, Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 169—170°.

Bei dieser Gelegenheit sei eine Bestimmung der optischen Konstanten des reinen *Adipindialdehyds* mitgeteilt, die v. Splawa-Neyman[1]) früher ausgeführt hat:

Molrefraktion: $d\,\frac{19°}{4°} = 1{,}003$; $n\,_D^{19°} = 1{,}43067$, $n_\alpha = 1{,}42861$, $n_\gamma = 1{,}44097$. MR_D ber. Dialdoform 30,09, gef. 29,40; ber. Halbenol 32,031; ber. Dienol 31,972.

Moldispersion: $M_\alpha - M_\gamma$; ber. Dialdoform 0,76, gef. 0,74, ber. Halbenol 0,929, ber. Dienol 1,09.

Daraus geht hervor, daß der Adipindialdehyd ein wahrer Dialdehyd wie der Succindialdehyd ist.

Auch aus dem wäßrigen Destillat konnte der Adipindialdehyd, der mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist, durch dasselbe Derivat nachgewiesen werden.

Die Fraktion 3. besteht aus *Aldehydosäure* und wurde ebenfalls als Nitrophenylhydrazon gefällt.

Der Rückstand schließlich zeigte nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser den Schmelzpunkt der *Adipinsäure* (124—125°).

Aus diesen Zahlen ergibt sich eine Ausbeute von 16 Proz. Aldehydosäure und 36 Proz. Dicarbonsäure.

---

[1]) Inaug.-Diss. Kiel 1910, S. 28.

Digitized by Google

Zur Kenntnis der Ozonide des Cyclopentens;

von *Hans Wagner.*

Monomeres Ozonid.

Zur Darstellung dieses Ozonids wurden die von Tank[1]) gegebenen Vorschriften benutzt.

10 g Cyclopenten, in der 30fachen Menge trockenen Hexans gelöst, wurden unter sorgfältiger Kühlung durch Kältemischung mit gewaschenem Ozon behandelt. Das zähflüssige Ozonid setzte sich teils an dem Einleitungsrohr, teils am Boden des Ozonisierungsgefäßes ab. Es erwies sich als vollkommen identisch mit dem von Tank erhaltenen normalen Ozonid.

Eine Probe des zähflüssigen Ozonids erwärmte ich im Vakuum unter 10 mm auf dem Ölbade. Das Ozonid siedete bei 60—62°; in der durch Kältemischung gekühlten Vorlage kondensierte sich ein gelbliches, zähflüssiges Produkt. Zurück blieb ein minimaler Rückstand. Bei dem Versuch, 1,5 g Ozonid zu destillieren, um mit dem Destillat die physikalischen Messungen anzustellen, kam es bei einer Temperatur von 50—55° im Ölbad zu einer heftigen Explosion, weswegen diese Versuche aufgegeben wurden.

Polymeres explosives Ozonid.

6 g Cyclopenten verdünnte ich mit 100 ccm Chloräthyl und leitete bei der Temperatur der Kohlensäure-Äthermischung gewaschenes, 5prozentiges Ozon ein. Der Gasstrom wurde so reguliert, daß man die Gasblasen eben noch zählen konnte. Das Ableitungsrohr war mit einem Phosphorpentoxydrohr versehen, um von außen keine feuchte Luft eintreten zu lassen. Während der Ozonisation setzte sich am Einleitungsrohr ein weißes, krystallinisches Produkt ab, welches sich durch Explosion beim Erhitzen auf dem Platinblech sowie durch Braunfärbung einer Jodkaliumlösung als Ozonid

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 41, 1703 (1908).

Digitized by Google

erwies. Nach 27 Stunden — auf 1 g also $4^1/_2$ Stunden — färbte sich die Lösung von überschüssigem Ozon blau, ein Zeichen, daß kein ungesättigtes Cyclopenten mehr vorhanden war. Die Ozonisation wurde nun unterbrochen und, um das Ozonid zu isolieren, welches sich an den Wandungen des Gefäßes und am Einleitungsrohr festgesetzt hatte, wurde das Ozonisierungsgefäß aus der Kältemischung gezogen, nachdem die Zu- und Ableitungsröhren mit Phosphorpentoxydtrockenröhren versehen waren. Bei gewöhnlicher Temperatur siedete dann allmählich das Chloräthyl ab und das Ozonid blieb zunächst in weißen, elastischen Klümpchen zurück. Das Ozonid wurde beim Digerieren mit absolutem Äther krystallinisch und dann filtriert. Die Konsistenz des Rohozonids ließ darauf schließen, daß wohl auch das monomere Ozonid, wenn auch in äußerst geringem Maße, sich gebildet hatte. An festem Ozonid konnte ich 9,3 g nachweisen, das sind 90,8 Proz. Ausbeute.

0,1229 g gaben 0,2328 CO_2 und 0,0784 H_2O.

	Ber. für $C_5H_8O_3$	Gef.
C	51,7	51,66
H	6,9	7,13

Das dimere Ozonid ist in den gebräuchlichsten organischen Solventien unlöslich. Es ist stärker explosiv wie das entsprechende Cyclohexenderivat. Im Schmelzröhrchen auf dem Ölbade erhitzt, explodiert es bei 94°.

Mit konz. Natronlauge zersetzt sich das Ozonid unter Braunfärbung; mit konz. Schwefelsäure reagiert es stark. Kocht man das Ozonid mit Wasser, so reduziert die Lösung Fehlingsche Flüssigkeit und alkalische Quecksilberlösung. Bringt man fuchsinschweflige Säure in die Lösung, so tritt momentan intensive Rotfärbung ein; Die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd konnte durch Titanschwefelsäure nachgewiesen werden.

Bei der Bestimmung der Spaltungskurve des dimeren festen Ozonids hielt ich mich an die früher angegebenen Vorschriften für die Zersetzung der Ozonide. Ein Ver-

Digitized by Google

gleich der Zersetzungsgeschwindigkeit des dimeren Cyclopentenozonids mit denen des monomeren und des Cyclohexenozonids, bestimmt von Seitz, zeigt, daß das dimere Cyclopentenozonid am leichtesten von Wasser zerlegt wird; schon nach einer halben Stunde ist es fast ebenso weit zersetzt wie das dimere Cyclohexenozonid nach 2 Stunden.

Polymeres nicht explosives Ozonid.

Die Darstellung dieses Ozonids erfolgte unter eigenartigen Umständen. Monomeres, zähflüssiges Ozonid war unter den üblichen Bedingungen erhalten worden. Nach der Beendigung des Ozonisationsprozesses wurden mehrere Portionen den Strahlen der Mittagssonne ausgesetzt. Nach zweistündiger Belichtung war der größte Teil des ausgeschiedenen, zähflüssigen Ozonids in eine elastische gallertartige Masse verwandelt, welche bei der Digestion mit absol. Äther fest und mikrokrystallinisch wurde. Die Elementaranalyse, das krystallinische Aussehen des Ozonids sowie sein passives Verhalten gegenüber den organischen Lösungsmitteln stellen den Körper vollkommen an die Seite des krystallinischen dimeren Ozonids, von dem es sich nur in seinem geringen Explosionsvermögen unterscheidet.

0,1241 g gaben 0,2328 CO_2 und 0,0788 H_2O.

	Ber. für $C_5H_6O_3$	Gef.
C	51,7	51,15
H	6,9	7,10

Meine Bemühungen, eine Depolymerisation des festen Ozonids durch Erhitzen im Schmelzröhrchen einzuleiten, verliefen erfolglos, das Produkt blieb hierbei unverändert.

Die Spaltungskurve des nichtexplosiven, dimeren Ozonids verläuft gleich wie die des explosiven.

Monomeres und polymeres Oxozonid.

Um den Einfluß von hochprozentigem, ungewaschenen Ozon auf das Cyclopenten zu studieren, ließ ich zunächst starkes Ozon auf Cyclopenten in Tetrachlorkohlenstoff-

Digitized by Google

lösung einwirken. Hierbei schied sich ein zähflüssiges Ozonid ab, welches durch die Analyse als normales Ozonid identifiziert wurde.

0,1326 g gaben 0,2464 CO_2 und 0,0822 H_2O.

	Ber. für $C_5H_8O_3$	Gef.
C	51,7	50,68
H	6,9	6,93

Ich versuchte nun an Stelle von Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel Chloroform anzuwenden. Ich löste 10 g Cyclopenten in etwa 300 ccm Chloroform und behandelte das Gemisch mit starkem (ungewaschenem) Ozon, bis die Lösung von überschüssigem Ozon blau gefärbt war. Um eine möglichst hohe Konzentration des Ozonstromes zu erreichen, wurde das Ozon sehr schnell eingeleitet, wodurch allerdings bei der großen Flüchtigkeit des Cyclopentens, trotz der Kühlung durch Kältemischung, die Ausbeute ungünstig beeinflußt wurde. Festes Ozonid hatte sich in geringen Mengen an dem Einleitungsrohr abgesetzt. Das zähflüssige, monomere Oxozonid war in Lösung geblieben. Nach zweistündigem Stehen hatte sich die bis dahin klare Lösung in eine dicke Emulsion verwandelt, aus welcher sich beim Umrühren mit einem Glasstabe ein krystallinisches Produkt ausschied. Das feste Oxozonid ist durch Abfiltrieren leicht zu isolieren und kann durch Digestion mit absol. Äther gereinigt werden. Das dimere Produkt bildet eine schneeweiße, krystallinische Masse. Die Ausbeute ergab

an festem Ozonid	8,8 g
an zähflüssigem Ozonid	4,0 g
	12,8 g, d. s. 67,5 Proz.

Analysen des festen polymeren Oxozonids.

I. 0,1270 g gaben 0,2178 CO_2 und 0,0741 H_2O.
II. 0,1217 g „ 0,1978 CO_2 „ 0,0710 H_2O.

	Ber. für $C_5H_8O_4$	Gef. I	Gef. II
C	45,4	46,73	44,53
H	6,06	6,52	6,52

Die Substanz war nicht chlorhaltig.

Digitized by Google

Das polymere Oxozonid ist wie das polymere Ozonid unlöslich in den organischen Lösungsmitteln. Mit konz. Schwefelsäure reagiert es lebhaft, mit Natronlauge zersetzt es sich nicht. Beim Erhitzen auf dem Platinblech zeigt es sich noch bedeutend explosiver als das polymere Ozonid. In seinem Verhalten gegen fuchsinschweflige Säure, Titanschwefelsäure gleicht es dem polymeren Ozonid. Quecksilberchlorid wird von der wäßrigen Lösung nur schwach reduziert; dieses geringe Reduktionsvermögen läßt darauf schließen, daß bei der Spaltung durch Wasser vorwiegend Säure gebildet wird.

Über die Zersetzungsgeschwindigkeit des dimeren Oxozonids gibt die Spaltungskurve am Schlusse Auskunft. Das polymere Oxozonid wird viel schneller und leichter von Wasser angegriffen und zerlegt als das polymere Ozonid.

Monomeres Oxozonid.

Das monomere Oxozonid ist in Chloroform löslich und kann durch Verdunsten des Lösungsmittels isoliert werden. Es hinterbleibt ein gelbes, ziemlich dünnflüssiges Liquidum von äußerst penetrantem Geruch. Den Rückstand spülte ich durch Essigester, welcher das Ozonid leicht aufnahm, aus dem Kolben und fällte mit Petroläther um. Zur Entfernung der letzten Spuren Chloroform wurde es im Vakuumexsiccator getrocknet. Bei längerem Stehen verändert das Oxozonid hierbei seine sirupöse Konsistenz und geht in eine klebrige, glasige Masse über. Das Oxozonid ist explosiv. Es ist löslich in Chloroform, Essigester und Eisessig; beim Altern nimmt jedoch seine Löslichkeit in Eisessig schnell ab. Es verhält sich sonst gegen die anderen Reagenzien wie das monomere Ozonid. Konz. Schwefelsäure wirkt explosionsartig auf das Oxozonid ein.

Molbestimmung: Eisessig = 29,35 g; Depression = 0,321, Substanz = 0,2900 g.

Digitized by Google

Ber. für $C_5H_8O_4$: 132. Gef.: 123.

I. 0,1179 g gaben 0,1975 CO_2 und 0,0671 H_2O.
II. 0,1049 g „ 0,1880 CO_2 „ 0,0631 H_2O.
III. 0,1243 g „ 0,2304 CO_2 „ 0,0760 H_2O.

	Ber. für		Gef.		
	$C_5H_8O_4$	$C_5H_8O_3$	I	II	III
C	45,4	51,7	46,79	48,8	50,55
H	6,06	6,9	6,37	6,71	6,84

I. Nach mehrstündigem Stehen im Exsiccator, II. nach 24stündigem Stehen, III. nach 3tägigem Stehen.

Dieses Verhalten des monomeren Oxozonids zeigt, daß es in hohem Grade unbeständig ist und bei längerem Stehen im Vakuum unter Abgabe von 1 Atom Sauerstoff

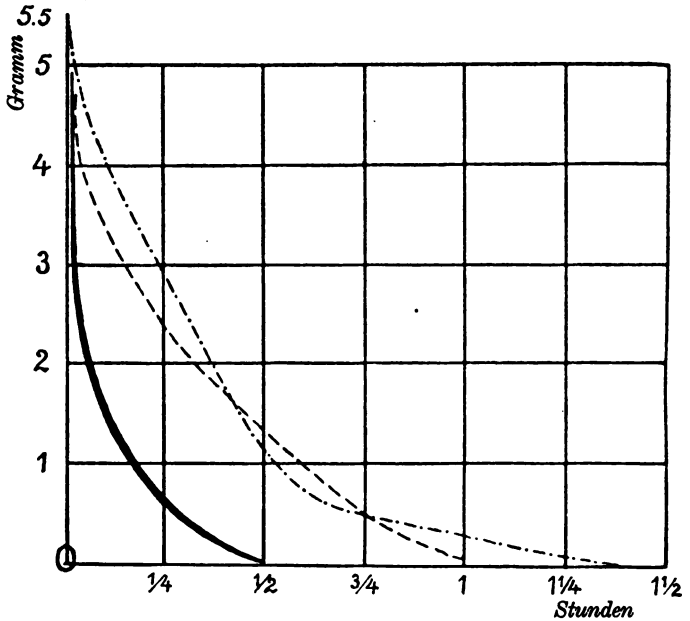


Fig. 2. *Spaltungskurven der Cyclopentenozonide und -Oxozonide.*

Zeit in Stunden.
———— Kurve des dimeren Oxozonids.
– – – – „ „ „ explosiven Ozonids.
„ „ „ nicht „ „
—·—·— „ „ monomeren Ozonids.

Digitized by Google

in das normale Ozonid übergeht. Sobald sich dieses stabile Ozonid gebildet hat, zeigt die Analyse konstante Zahlen.

Dimeres Cyclohexenozozonid.

Beim Durchleiten von starkem, ungewaschenen Ozon durch eine Lösung von 5 g Cyclohexen in 200 ccm Chloroform schieden sich geringe Mengen (0,7 g) festen Ozonids ab, welche ich nach der Sättigung durch Abfiltrieren von dem Lösungsmittel isolierte. Aus dem Chloroform konnte durch Eindampfen im Vakuum die Hauptmenge des Ozonids als gallertartige, weiße Masse erhalten werden, die mit absolutem Äther gewaschen wurde.

0,1263 g gaben 0,2238 CO_2 und 0,0802 H_2O.

	Ber. für $C_6H_{10}O_4$	Gef.
C	49,26	48,33
H	6,9	7,10

Die Löslichkeitsverhältnisse sind die des dimeren Cyclopentenoxozonids (siehe S. 33). Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 115—120°, wie von v. Splawa-Neyman[1]) für das β-Cyclohexenozonid angegeben worden ist.

Über Nebenprodukte bei der Reduktion des Cyclopentens.

Bei der Reduktion des Cyclopentanons zu Cyclopentanol, welches zur Bereitung des Cyclopentens dienen sollte, nach der Vorschrift von Wislicenus und Hentzschel[2]) konnte ich die Beobachtung machen, daß dieselbe ganz verschieden verläuft, je nachdem man mit Natrium und absolutem oder gewöhnlichem Äther reduziert. Bei Anwendung von letzterem bildeten sich sehr viel höher siedende Anteile. Die nähere Untersuchung hat gelehrt, daß der gewöhnliche Äther Alkohol enthält, welcher mit Natrium das Alkoholat bildet. Dieser wirkt zuerst auf 2 Moleküle Cyclopentanon kondensierend[3]) ein,

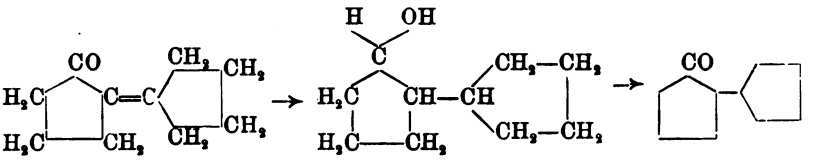
[1]) a. a. O.

[2]) Diese Annalen **275**, 322 (1893).

[3]) Vgl. Wallach, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2963 (1896).

Digitized by Google

während der nascierende Wasserstoff das entstandene Keton zum gesättigten Alkohol weiter reduziert:



Durch Oxydation wurde dieser Alkohol in das gesättigte Keton übergeführt, welches nur mit einem Molekül Benzaldehyd reagiert. Dieses Keton ist früher schon auf anderem Wege von Godchot und Taboury[1]) durch katalytische Hydrierung des Cyclopentanons vermittels Nickel und Wasserstoff bei 125° erhalten worden.

Reduziert man das Cyclopentanon mit Natrium in absolutem Äther und Wasser, so erhält man nur das Cyclopentanol und als höher siedendes Nebenprodukt das normale Pinakon.

α-Cyclopentylcyclopentanol.

Zur Darstellung des Cyclopentanons wurde das von den Elberfelder Farbenfabriken ausgearbeitete Verfahren[2]) zur Darstellung von cyclischen Ketonen durch Erhitzen von Adipinsäure in Gegenwart von die Zersetzung befördernden Mitteln benutzt. Als Zusatz bewährte sich zur Beschleunigung der Reaktion bei der Adipinsäure Bariumhydroxyd, während der Destillationsprozeß bei einer Beimengung von Eisen infolge Überschäumens keinen glatten Verlauf nahm.

Am besten geht der Prozeß in Portionen zu 200 g. Das Gemisch von Adipinsäure und Bariumhydroxyd wurde nach einstündigem Vorerwärmen langsam auf 290 bis 295° erhitzt. Die überdestillierte Flüssigkeit wurde durch Trocknen mit Pottasche von H_2O befreit und das Cyclopentanon durch Destillation im Vakuum isoliert;

[1]) Compt. rend. 152, 881 (1911).

[2]) Patentanm. F 33624 IV/12, 0,2; einger. d. 21. XII. 1911.

Digitized by Google

es siedet unter 17 mm bei 37—38°, unter 12 mm bei 31—32°.

Die Ausbeuten schwanken zwischen 81,5 und 83 Proz.

790 g Pentanon lieferten bei der Reduktion mit Natrium, Äther und Wasser[1]) 267 g Alkohol, d. i. eine Ausbeute von nur 33,4 Proz. Diese überaus schlechte Ausbeute ist auf die Verwendung von gewöhnlichem anstatt absolutem Äther bei der Reduktion des Ketons zurückzuführen.

Der braune, ölige Rückstand wurde im Vakuum, um einer Zersetzung vorzubeugen, auf dem Ölbade destilliert.

Die erste Fraktion siedete unter 16 mm Druck bei 128—130°; in der Vorlage sammelte sich ein gelbliches Öl, welches nach wiederholtem Destillieren bei 118° (18 mm) siedete. Nach dem Trocknen über $MgSO_4$ siedete das Öl bei 116—117° unter 12 mm Druck. Der hohe Siedepunkt ließ schon darauf schließen, daß ein bicyclischer Körper vorlag. Die Analyse gab mit dem für $C_{10}H_{18}O$ berechneten Wert übereinstimmende Zahlen. Das Cyclopentylcyclopentanol entfärbt nicht Bromlösung und ist gegen Permanganat in der Kälte beständig.

0,1198 g gaben 0,3411 CO_2 und 0,1217 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{18}O$	Gef.
C	77,9	77,65
H	11,7	11,37

Die zweite Fraktion, welche das *Pinakon* $C_{10}H_{18}O_2$ enthielt, bildete ein Öl, welches bei 130—140° überging und in der Vorlage zu weißen Krystallen erstarrte, welche in den meisten Solvenzien löslich waren. Umkrystallisiert aus Petroläther, wurde der Körper in feinen farblosen Krystallnadeln erhalten, die bei 108° schmolzen. Die Analyse bestätigt die Vermutung, daß in diesem höher siedenden Anteil des Rückstandes das Pinakonderivat vorliegt, welches schon früher von Meiser[2]) auf demselben Wege erhalten war.

[1]) Wislicenus und Hentzschel, a. a. O.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2053 (1900).

Digitized by Google

0,1291 g gaben 0,3343 CO_2 und 0,1222 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{18}O_2$	Gef.
C	70,59	70,67
H	10,57	10,59

Meiser isolierte sein Pinakon aus der Fraktion 130—160° bei 17 mm. Er gibt den Schmelzpunkt zu 106,5—108° an.

Oxydation des α-Cyclopentylcylopentanols zum α-Cyclopentylcylopentanon.

Die Oxydation wurde genau entsprechend den von Beckmann[1]) für die Oxydation des Menthols angegebenen Vorschriften ausgeführt. Zu einer Lösung von 60 g $K_2Cr_2O_7$ und 50 g konz. H_2SO_4 in 300 g Wasser von 30° fügte ich auf einmal 45 g des Alkohols. Es trat sofort eine Farbenänderung und Temperaturerhöhung ein. Durch Umschütteln wurde die Reaktion beschleunigt. Auf der erkalteten dunkelgefärbten Chrommischung schwamm das gebildete Keton als eine bräunlich gefärbte ölige Schicht. Die Lösung wurde mit Äther extrahiert, die Beimengungen durch Waschen mit Wasser und verdünnter Natronlauge entfernt. Zur vollständigen Reinigung wurde dann das Öl nach dem Verdunsten des Äthers mit Wasserdampf destilliert und mit Mangnesiumsulfat getrocknet. Das nach wiederholtem Destillieren farblos übergehende Öl hatte einen zarten Pfefferminzgeruch und siedete unter 13 mm bei 117—118°, in völliger Übereinstimmung mit dem Befund der beiden französischen Forscher.[2]) Durch den Schmelzpunkt des Semicarbazons konnte ein weiterer Beweis für die Identität der beiden Öle gebracht werden.

Mit essigsaurem Phenylhydrazin bildete das Keton ein öliges Hydrazon.

Mit essigsaurem Nitrophenylhydrazin konnte ebenfalls kein krystallinisches Produkt erhalten werden.

---

[1]) Diese Annalen **250**, 325 (1888).

[2]) a. a. O.

Digitized by Google

Kondensation des Ketons mit Benzaldehyd.

10 g Keton wurden mit der äquimolekularen Menge Benzaldehyd (7 g), 200 ccm 10prozentiger Natronlauge und 10 ccm Alkohol versetzt und die Mischung 12 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Es hatte sich nach dieser Zeit ein tiefbraunes, oben schwimmendes Öl abgeschieden, welches im Scheidetrichter von der Natronlauge getrennt wurde. Das Öl wurde im Vakuum (10 mm) von dem überschüssigen Benzaldehyd befreit und dann fraktioniert. Bei 240° destillierte eine gelbe Flüssigkeit über, welche schon im Kolbenansatz und der Vorlage zu Krystallen erstarrte. Die Krystalle waren leicht löslich in Äther, Petroläther und absolutem Alkohol, unlöslich in Wasser. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildeten sie feine, schwachgelbe Krystallnadeln. Der Schmelzpunkt lag bei 97—98°. Als ungesättigter Körper entfärbte er Brom in Eisessiglösung.

0,1255 g gaben 0,3899 CO_2 und 0,0929 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{20}O$	Gef.
C	84,99	84,73
H	8,33	8,28

Es gelang mir weder ein Oxim noch ein Phenylhydrazon von der Benzalverbindung darzustellen, denn bei wiederholten Versuchen erhielt ich immer das unveränderte Keton zurück.

α-Cyclopentylcyclopenten.

25 g Alkohol wurden nach der Vorschrift von Wallach[1]) mit 50 g geschmolzenem Kaliumbisulfat im Ölbad am aufsteigenden Kühler auf 180—190° reichlich eine Stunde erwärmt. Der ungesättigte Körper siedet unter 17 mm bei 82—83°, unter 13 mm bei 79°. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in absolutem Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform.

[1]) Diese Annalen **230**, 257 (1885).

Digitized by Google

0,1044 g gaben 0,3364 CO_2 und 0,1082 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}$	Gef.
C	88,2	87,88
H	11,8	11,59

Molrefraktion: $d\frac{22,5^0}{4^0} = 0,8953$; $n_D^{22,5^0} = 1,48627$, $n_\alpha = 1,48284$, $n_\gamma = 1,49979$.

MR_D ber. 43,13; gef. 43,67.

Dispersion: $M_\gamma - M_\alpha$ ber. 1,2, gef. 1,29.

Cyclopentylcyclopenten-ozonid.

3 g des ungesättigten Kohlenwasserstoffs wurden in 30 g Petroläther gelöst und mit gewaschenem Ozon unter Eiskühlung behandelt. Zuerst trat wie bei der Ozonisation des Cyclopentens weiße Nebelbildung auf. Nach $2^3/_4$ Stunden war die Sättigung erreicht. Das Ozonid bildete nach der Reinigung im Vakuum ein dickflüssiges Liquidum von goldgelber Farbe ohne den typischen Ozonidgeruch. Das Ozonid scheint wenig beständig zu sein; beim längeren Stehen im Vakuum bräunt es sich.

0,1225 g gaben 0,2817 CO_2 und 0,0918 H_2O.

	Ber. für		Gef.
	$C_{10}H_{16}O_3$	$C_{10}H_{16}O_4$	
C	65,2	60,0	62,72
H	8,7	8,0	8,38

Die Analyse deutet also auf ein Gemisch von normalem Ozonid und Oxozonid hin.

Zur Kenntnis der Konstitution des Citronellals;

von *Friedrich Comberg.*

Ozonisation des Citronellaldimethylacetals.[1])

Wie schon Harries und Kaiser[2]) gezeigt haben, läßt sich das Citronellaldimethylacetal am besten nach der von L. Claisen[3]) angegebenen Methode herstellen.

[1]) Zur Verfügung stand mir das technische Citronellal von Schimmel & Co., Miltitz bei Leipzig.

[2]) Harries und Kaiser, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 857 (1900).

[3]) L. Claisen, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1010 (1898).

Digitized by Google

Das Ozonid des Citronellaldimethylacetals erhielt Wagner[1]) leicht in reiner Ausbeute, wenn er auf eine Lösung des Körpers in Hexan gewaschenes Ozon bei tiefer Temperatur einwirken ließ. Mich genau an die von Wagner gegebene Vorschrift haltend, stellte ich Dimethylacetalozonid in größeren Mengen dar.

Auch ich konnte feststellen, daß bereits während der Oxydation ein weißer Körper sich abzuscheiden begann. Da der Schmelzpunkt desselben bei etwa 134° lag, glaubte Wagner, Acetonsuperoxyd vor sich zu haben; es mußte also schon während des Ozonisierens eine partielle Spaltung stattfinden, eine Vermutung, die ich nur bestätigen kann. Denn eine Mischprobe mit dem nach der Methode von Baeyer und Villiger[2]) dargestellten dimolekularen Acetonsuperoxyd gab unverändert den Schmelzp. 134°.

Zerlegung des Ozonids und Untersuchung der Spaltprodukte[3].)

460 g Ozonid wurden mit 700 ccm Wasser aufgenommen und 2 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt.

Während der Zersetzung schieden sich am Halse des Kolbens und im Rückflußkühler größere Mengen Acetonsuperoxyd vom Schmelzp. 134° ab.

Der Kühler war verbunden worden mit einem Ableitungsrohr, das mit dem anderen Ende in Bariumhydroxydlösung eintauchte. Während der Zerlegung, wie auch nachher, als die im Kolben und Kühler noch befindliche Kohlensäure verdrängt wurde, fiel Bariumcarbonat in dichten Flocken aus. Pro Gramm Ozonid 0,025 g $BaCO_3$ = 0,007 g CO_2.

Die im Kolben befindlichen Spaltprodukte erwiesen

[1]) Wagner, Inaug.-Dissert. Kiel 1913.

[2]) Baeyer und Villiger, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3632 1899); **33**, 858 (1900).

[3]) Siehe Übersicht, Seite 51.

Digitized by Google

sich zum großen Teil als in Wasser unlöslich. Als gelbes Öl hatten sie sich auf dem Boden des Gefäßes abgesetzt. Durch Ausschütteln mit Äther wurden sie von den wasserlöslichen Bestandteilen isoliert und getrennt untersucht.

I. Untersuchung der in Äther löslichen Spaltprodukte.

Wagner beobachtete, daß die in der ätherischen Lösung enthaltenen Säuren bei höherer Temperatur auf die übrigen im Äther befindlichen Produkte verharzend einwirkten. Ich setzte darum etwas Wasser und Calciumcarbonat zu, um die Säuren zu neutralisieren. Nach Beendigung der Reaktion trennte ich die ätherische, Aldehyde, Ketone und Peroxyde enthaltene Schicht (A), von der wäßrigen (B), in der sich die Calciumsalze aufgelöst hatten.

Aldehyde, Ketone bzw. deren Peroxyde.

Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein angenehm riechendes, gelbes Öl zurück, das mit Magnesiumsulfat getrocknet wurde. Dasselbe wurde zunächst nur solange im Vakuum destilliert, bis der Rückstand sich eben zu bräunen begann. Bei 110°, 13 mm wurde die Destillation beendet.

1. Die niedrig siedenden Anteile betrugen 45 g.
2. Der Rückstand betrug . . . . . 168 g.

1. Untersuchung der niedrig siedenden Aldehyde, Ketone und Peroxyde.

Von dem Acetonsuperoxyd, das in größerer Menge mit hinübergegangen war, wurde abfiltriert. Das farblose ölige Liquidum färbte fuchsinschweflige Säure rot, entfärbte Brom und alkalische Permanganatlösung, reduzierte Fehlingsche Lösung, ammoniakalische Silberlösung und schied aus Kaliumjodid sofort Jod ab. Mit Semicarbazid versetzt, fielen nur Spuren eines Semicarbazons

Digitized by Google

aus. Ein krystallinisches p-Nitrophenylhydrazon war nicht zu gewinnen.

Wie die Versuche zeigten, lagen hauptsächlich Peroxyde vor, die sich als recht beständig erwiesen. Es gelang aber durch Einwirkung von Alkalien aus den Aldehydperoxyden entsprechende Säuren zu erhalten und die Peroxyde der Ketone in die Ketone selbst unter Sauerstoffabspaltung überzuführen.

35 g wurden mit 10prozentiger Kaliumcarbonatlösung bei einer Temperatur von 50—60° solange heftig geschüttelt, bis eine Probe nach Zusatz von Kaliumjodid kein Jod mehr in Freiheit setzte. Alsdann wurde ausgeäthert und die ätherische Schicht (1a), enthaltend die Aldehyde und Ketone, abgehoben. Der Rückstand (1b) aber, die Kaliumsalze von Säuren darstellend, wurde angesäuert und wieder ausgeäthert.

1a. Nach dem Entfernen des Äthers und Trocknen mit Magnesiumsulfat blieben 15 g zurück, die der fraktionierten Destillation im Vakuum bei 13 mm unterworfen wurden.

Fraktion I. — 75°, 6 g, ölig, farblos, überaus stechender Geruch.
„ II. — 100°, 4 g, ölig, farblos.
„ III. — 130°, 4 g, ölig, gelblich.
Rückstand: 0,5 g.

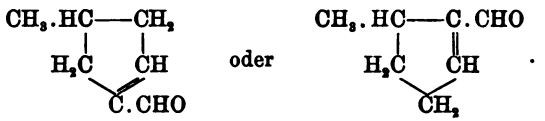
Fraktion I. Die farblose Flüssigkeit entfärbte momentan Brom, rötete fuchsinschweflige Säure und gab ein Semicarbazon, das in methylalkoholischer Lösung dargestellt und mit Wasser ausgefällt wurde. Es war löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther und Wasser. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Aceton lag der Schmelzpunkt bei 181°. Dieser Körper war nicht identisch mit Acetonsemicarbazon (Schmelzp. 186 bis 187°), wie mit Hilfe eines Vergleichspräparates festgestellt werden konnte.

0,0364 g gaben 7,77 ccm Stickgas bei 21,2° und 775,5 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{13}N_3O$	Gef.
N	25,1	24,76

Digitized by Google

Wie die Analysenwerte zeigen und in Anbetracht der Eigenschaften des Produktes besteht die Wahrscheinlichkeit, daß hier das *Semicarbazon des kondensierten Dialdehyds der β-Methyladipinsäure* vorliegt, für den folgende beide Formeln in Frage kommen:



Zu einer genaueren Untersuchung reichte das Material nicht aus.

Fraktion II. Sie entfärbte Brom und rötete fuchsinschweflige Säure, gab aber weder mit essigsaurem Semicarbazid noch mit p-Nitrophenylhydrazin krystallinische Derivate.

Fraktion III. Das gelblich gefärbte Öl entfärbte Brom und rötete fuchsinschweflige Säure und gab ebenfalls keine Derivate.

1b. Von der sauren Lösung wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand mit Magnesiumsulfat getrocknet; er betrug 10 g. Die Destillation bei 13 mm ergab folgende Fraktionen:

Fraktion I. – 100°, 3 g, farblos.
„ II. – 130°, 5 g, gelblich.
Rückstand: 0,4 g.

Fraktion I. Die Fraktion entfärbte Brom, rötete fuchsinschweflige Säure und gab weder mit essigsaurem Semicarbazid noch mit p-Nitrophenylhydrazin kristallinische Produkte.

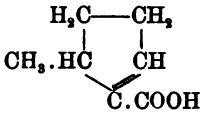
Fraktion II. Das gelbliche Öl entfärbte Brom, rötete fuchsinschweflige Säure und lieferte ein Silbersalz.

I. 0,0716 g AgCl aus 0,1148 g Substanz.
II. 0,0624 g AgCl „ 0,0977 g „

	Ber. für $C_7H_9O_2Ag$	Gef. I	Gef. II
Ag	46,31	46,94	47,1

Digitized by Google

Die Fraktion enthält demnach wahrscheinlich die kondensierte *Halbaldehydo-β-methyladipinsäure*, der folgende Konstitution



5-Methylcyclopenten-1-carbonsäure-(1)

zukommt.

2. Untersuchung der höher als 110° unter 13 mm siedenden Aldehyde, Ketone und Peroxyde.

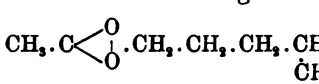
Das gelbliche, fast bräunliche Öl färbte fuchsinschweflige Säure rot, reduzierte Fehlingsche Lösung, schied aus Kaliumjodid Jod aus und lieferte weder mit essigsaurem Semicarbazid noch mit p-Nitrophenylhydrazin einen krystallinischen Niederschlag.

Ein Teil des gelben Öles wurde im Vakuum destilliert. Es gelang, daraus ein Produkt zu isolieren, das bei etwa 100° unter 14 mm sott.

0,1662 g gaben 0,3752 CO_2 und 0,1358 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{16}O_3$	Gef.
C	62,8	61,6
H	9,3	9,1

Diesem Körper, der Kaliumjodid sofort oxydierte, kommt wahrscheinlich die folgende Konstitution zu:



Methyloctanonalperoxyd

Um die beständigen Peroxyde zu zerstören, wurde die Hauptmenge, 160 g, mit 10prozentiger Natronlauge eben aufgekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Äther extrahiert, um die Aldehyde und Ketone (2a) aus dem Gemisch zu isolieren. Der wäßrige Rückstand, die Salze der Säuren enthaltend, wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und abermals ausgeäthert, um die freien Säuren (2b) zu gewinnen.

Digitized by Google

2a. Nach dem Abdestillieren des Äthers und Trocknen mit Magnesiumsulfat blieben 8,7 g eines gelben, öligen Produktes zurück, welches keine Peroxydreaktionen mehr anzeigte. Zwecks näherer Untersuchung wurden sie im Vakuum bei 13 mm destilliert.

Fraktion I. — 125°, 5,5 g, farblos, zunächst etwas brenzlig riechend, in verdünntem Zustand erinnerte der Geruch stark an Anis. Siedep. 212—215°, 760 mm.

Fraktion II. — 170°, 2 g, gelbes Öl.

„ III. — 210°, 0,7 g, gelbes, zähflüssiges, ranziges Öl.

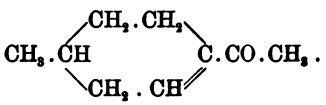
Rückstand: 0,5 g.

Fraktion I. Das farblose Öl entfärbte Brom und lieferte, mit essigsaurem Semicarbazid versetzt, in größerer Menge ein *Semicarbazon*, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus acetonfreiem Methylalkohol bei 219—220° schmolz.

0,1084 g gaben 20,6 ccm Stickgas bei 20° und 757,8 mm Druck.
0,1040 g „ 0,2333 CO_2 und 0,0808 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{17}ON_3$	Gef.
C	61,46	61,18
H	8,78	8,69
N	21,54	21,64

Die Eigenschaften des Ketons und der Schmelzpunkt des Semicarbazons zeigen, daß dieser Körper identisch ist mit dem von Wallach[1]) beschriebenen *Acet-p-tetrahydrotoluol*



Fraktion II. Die gelbe Flüssigkeit entfärbte Brom und rötete fuchsinschweflige Säure. Es wurde vergebens versucht, daraus krystallinische Semicarbazone oder p-Nitrophenylhydrazone zu gewinnen.

Fraktion III. Der zähflüssige Sirup entfärbte Brom und rötete fuchsinschweflige Säure. Semicarbazone oder p-Nitrophenylhydrazone fielen nicht aus.

---

[1]) Wallach, a. a. O.

Digitized by Google

2b. Die sauren Produkte erwiesen sich nach dem Abdestillieren des Äthers und Trocknen als schwach braune Masse von 141 g. Durch Destillation im Vakuum bei 13 mm gewann ich folgende Fraktionen:

Fraktion I. – 100°, Vorlauf, hellgelb.
„ II. – 175°, 9 g, gelb.
„ III. – 220°, 84 g, feste Masse.
Rückstand: 20 g.

Fraktion I. Neben Wasser enthielt diese Fraktion nur Spuren aldehydischer Bestandteile.

Fraktion II. Das gelbe Öl reduzierte Fehlingsche Lösung, färbte fuchsinschweflige Säure und lieferte in kleiner Menge ein Semicarbazon, das identisch war mit dem des *Halbaldehyds der β-Methyladipinsäure.*

Fraktion III. Nach dem Umkrystallisieren lag der Schmelzpunkt der weißen Masse bei 84°. Es liegt demnach *β-Methyladipinsäure* vor.

Untersuchung der sauren, in Äther löslichen Spaltprodukte.

Aus den Calciumsalzen der sauren Bestandteile wurden die Säuren durch verdünnte Mineralsäure in Freiheit gesetzt und durch Ausäthern isoliert. Der Äther wurde abdestilliert, der Rückstand über Magnesiumsulfat getrocknet und durch fraktionierte Destillation im Vakuum zerlegt. Die Gesamtmenge betrug 33 g.

Fraktion I. – 90°, 3,3 g, farblos.
„ II. – 150°, 2 g, „
„ III. – 190°, 4 g, hellgelb, bald dunkler werdend.
„ IV. – 220°, 14 g, gelbliche, zähe Masse.
Rückstand: 0,5 g.

Fraktion I. Die farblose Flüssigkeit reduzierte ammoniakalische Silberlösung und färbte fuchsinschweflige Säure schwach rot. Zur Hauptsache war *Ameisensäure* zugegen.

Fraktion II. Nach den Reaktionen zu schließen, lagen geringe Mengen aldehydischer Produkte vor. Ein Semicarbazon oder p-Nitrophenylhydrazon war nicht erhältlich.

Digitized by Google

Fraktion III. Das anfänglich hellgelbe Öl reduzierte Fehlingsche Lösung und gab ein Semicarbazon, das nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 156 bis 157° schmolz. Es war das Semicarbazon des *Halbaldehyds der β-Methyladipinsäure.*[1])

0,0962 g gaben 17,22 ccm Stickgas bei 19° und 761 mm Druck.
0,1656 g „ 0,2878 g CO_2 und 0,1115 g H_2O.

	Ber. für $C_8H_{15}O_3N_3$	Gef.
C	47,7	47,4
H	7,46	7,5
N	20,89	20,61

Fraktion IV. Der gelbliche halbfeste Sirup bestand zur Hauptsache aus *β-Methyladipinsäure.*

II. Untersuchung der in Wasser löslichen Spaltprodukte.

Ebenso wie die ätherische enthielt die wäßrige Lösung neutral reagierende neben sauer reagierenden Körpern, die gleichzeitig nicht destilliert werden konnten, da sonst Polymerisation und Zersetzung der ersteren einzutreten pflegte. Es wurde also auch hier Calciumcarbonat zugesetzt, solange dieses aufgenommen wurde. Alsdann destillierte ich das Wasser bei einer Badtemperatur von 35—40° im Vakuum ab. Der Rückstand bestand aus Calciumsalzen und einer sirupösen, gelben Flüssigkeit, die durch Ausäthern isoliert wurde.

Untersuchung des Destillates, Acetol.

Die fast ausschließlich aus Wasser bestehende Flüssigkeit hatte einen angenehmen Geruch, sie reduzierte Fehlingsche Lösung in der Kälte, gab mit ammoniakalischer Silberlösung einen Silberspiegel und färbte Lackmuspapier rot. Neben geringeren Mengen *Ameisensäure* erhielt das Destillat *Acetol*: denn mit essigsaurem Semicarbazid versetzt, fiel in prächtigen langen Nadeln

[1]) Harries und Schauwecker, a. a. O.

Digitized by Google

ein *Semicarbazon* aus, dessen Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 196°[1]) lag.

I. 0,1288 g gaben 35,2 ccm Stickgas bei 15° und 768 mm Druck.
II. 0,1024 g „ 28,4 „ „ „ 18° „ 760 „ „
I. 0,1460 g „ 0,1964 g CO_2 und 0,094 g H_2O.
II. 0,1211 g „ 0,1638 g CO_2 „ 0,0741 g H_2O.

	Ber. für $C_4H_9N_3O_2$	Gef. I	Gef. II
C	36,7	36,7	36,8
H	6,9	6,9	6,8
N	32,0	32,3	32,1

Mit essigsaurem Phenylhydrazin kurze Zeit auf 100° erhitzt, lieferte das Destillat einen bei 148° schmelzenden Körper, der sich als identisch erwies mit dem *Osazon des Methylglyoxals*[2]), ein weiterer Beweis für die Gegenwart des Acetols.

0,1353 g gaben 26 ccm Stickgas bei 18° und 762 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{16}N_4$	Gef.
N	22,2	22,24

Um das Acetol quantitativ zu bestimmen, verarbeitete ich die gesamte von 460 g Citronellaldimethylacetalozonid herstammende Zersetzungsflüssigkeit auf das Semicarbazon, wobei ich 5,5 g erhielt.

1. Untersuchung der neutral reagierenden Produkte.

Die neutralen in Wasser löslichen Produkte betrugen 9,5 g. Sie wurden im Vakuum bei 14 mm destilliert.

Fraktion I. – 100°, 3,3 g, farblos.
„ II. – 200°, 5 g, gelblich.
Rückstand: 1 g.

Fraktion I. Das Öl entfärbte Brom, reduzierte ammoniakalische Silberlösung, rötete fuchsinschweflige Säure und gab geringe Mengen *Acetolsemicarbazon* vom Schmelzp. 196°.

---

[1]) Harries und Pappos, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2980 (1901).
[2]) Laubmann, diese Annalen **243**, 248 (1888).

Digitized by Google

Fraktion II. Die gelbliche Flüssigkeit, die fuchsinschweflige Säure färbte und Fehlingsche Lösung reduzierte, enthielt den *Halbaldehyd der β-Methyladipinsäure.* Mit Semicarbazid fiel ein bei 156—157° schmelzender Körper aus. Eine Mischprobe mit dem Semicarbazon des Halbaldehyds, auf bekannte Weise dargestellt[1]), gab unverändert den Schmelzp. 156—157°.

2. Untersuchung der sauren Produkte.

Die Gesamtmenge der Calciumsalze betrug 45 g. Aus ihnen setzte ich die organischen Säuren durch verdünnte Schwefelsäure in Freiheit. Unter Zusatz von Magnesiumsulfat wurden sie abgeschieden und dann ausgeäthert. Die so erhaltenen Säuren, 30 g, zerlegte ich durch fraktionierte Destillation unter 13 mm.

Fraktion I. — 100°, 5,9 g, farblos.
„ II. — 180°, 6 g, gelb.
Rückstand: 16,5 g.

Fraktion I. Die farblose Flüssigkeit, die einen stechenden Geruch besaß, Fehlingsche Lösung reduzierte und aus ammoniakalischer Silberlösung Silber abschied, war fast reine *Ameisensäure.*

Fraktion II. Das hauptsächlich bei 150° siedende gelbliche, bald dunkler werdende Öl ließ sich auf Grund seines in essigsaurer Lösung bereiteten Semicarbazons als *Halbaldehyd der β-Methyladipinsäure* charakterisieren.

Rückstand. Der beim Erkalten des Kolbens erstarrende Rückstand schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 84°. Es lag also *β-Methyladipinsäure* vor.

Übersicht über die Resultate der Untersuchung über das Citronellaldimethylacetal.

Durch Spaltung des Ozonids mit Wasser wurden erhalten:

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

I. In Äther lösliche Produkte.

Mit Calciumcarbonat wurden diese getrennt in:

A. Aldehyde, Ketone und Peroxyde.

Durch Destillation erhielt ich hieraus:

1. Unter 110°, 13 mm, siedende Anteile, *Acetonsuperoxyd.*
2. Über 110°, 13 mm, siedende Anteile, *Methyloctanonalperoxyd.*

Beide Fraktionen wurden mit Alkalien behandelt:

1a. *Methylcyclopentenaldehyd.*
1b. *β-Methylcyclopenten-1-carbonsäure (-1).*
2a. *Acet-p-tetrahydrotoluol.*
2b. *Halbaldehyd der β-Methyladipinsäure.*

B. Säuren: *Ameisensäure* und *Halbaldehyd der β-Methyladipinsäure, β-Methyladipinsäure.*

II. In Wasser lösliche Produkte.

A. Destillat: *Ameisensäure* und *Acetol.*

B. Rückstand.

1. Aldehyde: *Halbaldehyd der β-Methyladipinsäure.*
2. Säuren: *Ameisensäure* und *Halbaldehyd der β-Methyladipinsäure, β-Methyladipinsäure.*

Ozonisation des Citronellalsemicarbazons.

Das Semicarbazon wurde dargestellt nach den Angaben von Tiemann und Schmidt.[1]) Zur Ozonisation benutzte ich es erst, nachdem es durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Ligroin mehrere Male sorgfältig gereinigt worden war. Der Schmelzpunkt lag bei 84°.

a) Lösungsmittel *Essigäther.* 3 g Semicarbazon wurden in 50 ccm Essigäther gelöst und solange mit gewaschenem Ozon behandelt, bis Brom nicht mehr momentan entfärbt wurde. Als zähflüssiger gelblicher Sirup hatte sich das Ozonid auf dem Boden des Gefäßes abgeschieden; teilweise war es aber im Essigäther gelöst und wurde daraus ge-

[1]) Tiemann und Schmidt, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 34 (1897); **31**, 3307 (1898).

Digitized by Google

wonnen durch Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum. Beim Trocknen im Exsiccator wurde das anfänglich sirupartige Produkt hart und bröckelig. Eine kleine Probe des Ozonids, in die Bunsenflamme gebracht, verbrannte langsam ohne aufzupuffen. Der Zersetzungspunkt lag bei etwa 55—60° (Analyse I).

b) Lösungsmittel *Tetrachlorkohlenstoff.* 3 g Semicarbazon wurden in 75 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit gewaschenem Ozon behandelt. Als amorphe, gelblich gefärbte Masse schied sich das Ozonid auf dem Lösungsmittel schwimmend ab. Nach mehrmaligem Auswaschen mit Essigäther wurde es im Vakuumexsiccator getrocknet. (Analyse II und III.)

I. 0,1365 g gaben 0,2496 CO_2 und 0,1104 H_2O.
II. 0,1252 g „ 0,2284 CO_2 „ 0,0843 H_2O.
III. 0,1404 g „ 18,3 ccm Stickgas bei 13° u. 770,7 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{21}O_5N_3$	Gef. I	II	III
C	48,0	49,83	49,76	—
H	7,6	9,05	7,5	—
N	15,3	—	—	15,6

Die gefundenen Werte scheinen dafür zu sprechen, daß es sich hier um ein Oxozonid handelt; es war unmöglich, ein reines Ozonid zu erhalten, da der Endpunkt der normalen Ozonisation sich durch die Bromentfärbungsprobe nicht einwandsfrei feststellen ließ.

Die Ozonisation in Tetrachlorkohlenstoff wurde in größerem Maßstabe wiederholt; dabei ergaben 30 g Semicarbazon, in 1500 ccm Lösungsmittel mit gewaschenem Ozon behandelt, 36 g Ozonid = 98 Proz. der Theorie.

Spaltung des Oxozonids und Untersuchung der Spaltprodukte.

30 g Oxozonid wurden mit 250 ccm Wasser 2 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt.

Neben Sauerstoff entwichen bei der Spaltung größere Mengen Kohlensäure. Um diese quantitativ zu bestimmen, wurde die Ozonidspaltung nochmals, aber in kleinerem Maßstabe wiederholt. Es wurden 4,27 g Ozonid unter

Digitized by Google

den gleichen Bedingungen wie oben zersetzt und die Kohlensäure in einem Kaliapparat aufgefangen. Es hatten sich 0,1284 g CO_2 entwickelt oder pro Gramm 0,0301 CO_2.

Nach der Spaltung wurde die gelbe, angenehm riechende wäßrige Lösung von den unlöslichen Produkten abdekantiert und beides getrennt untersucht.

Untersuchung des Rückstandes: Semicarbazon des Methyloctanonals,

$CH_3.CO.CH_2.CH_2CH_2.CH(CH_3).CH_2CH=N.NH.CO.NH_2$.

Der Rückstand wurde im Vakuumexsiccator getrocknet, weiterhin pulverisiert und durch mehrmaliges Auswaschen mit Äther von den verschmierenden Produkten nach Möglichkeit gereinigt.

I. 0,1296 g gaben 0,2737 CO_2 und 0,0956 H_2O.
II. 0,1466 g „ 23,5 ccm Stickgas bei 16° u. 759,2 mm Druck.
III. 0,1047 g „ 0,2189 CO_2 und 0,0815 H_2O.

	Ber. für	Gef.		
	$C_{10}H_{19}N_3O_2$	I	II	III
C	56,4	57,6	—	57,0
H	8,9	8,4	—	8,7
N	19,7	—	18,7	—

Da die Analysenwerte I und II noch nicht hinreichende Genauigkeit anzeigten, wurde das pulverisierte Produkt mit Äther häufig extrahiert. Hierbei gelang es, einen Körper zu isolieren, der nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol in gelblichen Nädelchen anschoß, die bei 185° schmolzen (Analyse III).

30 g Ozonid gaben 15 g von diesem Körper.

Untersuchung der wäßrigen Lösung:

$$HOOC.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}.CH_2.CH=N.NHCO.NH_2$$

Die gelbe, etwas trübe, vom Rückstand abdekantierte Flüssigkeit enthielt kleine Mengen von dem eben beschriebenen Monosemicarbazon. Durch Schütteln mit Äther wurden sie isoliert. Der Schmelzpunkt lag nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 185°.

Digitized by Google

Die vom Äther aufgenommenen Mengen Monosemicarbazon wogen 0,3 g.

Die ausgeätherte wäßrige Lösung wurde nun im Vakuum bei einer Badtemperatur von 35° eingedampft.

Während der Destillation setzten sich im Ableitungsrohr des Kolbens kleine Mengen weißer Krystalle ab, die nach dem Schmelzpunkt (125°) zu urteilen, Acetonsuperoxyd sein dürften. Das Destillat selbst enthielt auch etwas Ameisensäure; *Acetol* dagegen konnte nicht nachgewiesen werden.

Beim Abdampfen des Wassers blieben 9 g einer sirupartigen, gelben Masse zurück, die im Vakuumexsiccator getrocknet wurde. Versuche, das Produkt durch Umkrystallisieren zu reinigen, mißglückten. Der Schmelzpunkt lag bei 120—125°.

0,1263 g gaben 0,2191 CO_2 und 0,0908 H_2O.
0,1116 g „ 21,1 ccm Stickgas bei 21° und 762,2 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{15}N_3O_3$	Gef.
C	47,7	47,31
H	7,5	8,04
N	20,9	21,6

Nach den Analysenwerten ist anzunehmen, daß hier das *Semicarbazon des Halbaldehyds der γ-Methyladipinsäure* vorlag, welches nach seiner Entstehung isomer mit dem schon bekannten Semicarbazon des Halbaldehyds der β-Methyladipinsäure vom Schmelzp. 156—157° sein muß.

Zur Kenntnis der Konstitution des Dimethylpiperidins und des Piperylens;

von *Friedrich Düvel.*

Über eine Synthese des Dimethylpiperidins von A. W. Hofmann.[1])

Je 18 g Pentamethylendibromid[2]) werden mit 45 g einer 33prozentigen absolut alkoholischen Trimethylamin-

[1]) A. W. v. Hofmann, Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 663 (1881).
[2]) Nach v. Braun dargestellt.

Digitized by Google

lösung im Bombenrohre eingeschlossen. Beim Zusammengeben der Reaktionsflüssigkeiten tritt lebhafte Selbsterwärmung ein, und es scheidet sich sofort ein feinkrystallinischer weißer Niederschlag aus. Man erwärmt noch 24 Stunden auf 80° unter öfterem Umschütteln und saugt nach dem Erkalten die Krystallmasse ab. Den Rest erhält man durch Einengen der Mutterlauge und Fällen mit Äther. Die Masse des rohen Reaktionsproduktes beträgt 26 g; das entspricht 81 Proz. der Theorie.

Der Körper zeigte dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das bisquaternäre Ammoniumsalz des Methyltetramethylendibromids[1]), war also löslich in Alkohol, Methylalkohol und Wasser, unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol. Er kann aus Alkohol durch schwaches Erwärmen und darauffolgendes starkes Abkühlen in Eis-Kochsalzmischung umkrystallisiert werden, wobei aber eine geringe Menge unter Abspaltung von Trimethylaminhydrobromid und Bildung des entsprechenden *ungesättigten Monobromides* zersetzt wird:

$$(CH_3)_3N.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2N(CH_3)_3 \rightarrow$$
$$\begin{matrix} \cdot & & \cdot \\ Br & & Br \end{matrix}$$
$$CH_2{=}CH.CH_2.CH_2.CH_2N(CH_3)_3 + N(CH_3)_3.HBr.$$
$$\cdot$$
$$Br$$

Dieses zeichnet sich durch geringe Löslichkeit in kaltem Alkohol aus und kann daher abfiltriert und durch weiteres Umkrystallisieren gereinigt werden. Permanganat wird entfärbt, nicht aber Bromlösung. Die Krystalle bestehen aus weißen, derben Prismen, die keinen Schmelzpunkt haben.

Ungesättigtes quaternäres Ammoniumbromid.

I. 0,1154 g gaben 0,1089 AgBr.
II. 0,1436 g „ 0,1354 AgBr.
III. 0,2481 g „ 14,5 ccm Stickgas bei 17° u. 764 mm Druck.

	Ber. für	Gef.		
	$C_8H_{18}NBr$	I	II	III
Br	38,4	40,2	40,1	—
N	6,73	—	—	6,81

[1]) C. Neresheimer, diese Annalen **383**, 167 (1911).

Digitized by Google

Der Körper ist, nach den für Brom ermittelten Werten zu schließen, nicht rein; da sich der Bromgehalt selbst nach fünfmaligem Umkrystallisieren nicht wesentlich änderte, enthält derselbe wahrscheinlich noch folgende Verbindung:

$$CH_2{=}CH.CH_2.CH_2.N(CH_3)_2.HBr,$$

d. h. das Reaktionsprodukt des Penthamethylendibromids mit Dimethylamin, dessen Gehalt an Brom sich auf 41,18 Proz. und an Stickstoff auf 7,21 Proz. berechnet. In der Tat enthielt das zur Reaktion benutzte Kahlbaumsche Trimethylaminhydrochlorid eine nennenswerte Menge des Dimethylaminsalzes als Verunreinigung, wie die intensive Blaufärbung seiner Lösung in Gegenwart von Acetaldehyd und Nitroprussidnatrium erkennen ließ.

Das bisquaternäre Ammoniumbromid krystallisiert aus der in Kältemischung abgekühlten Lösung in farblosen dünnen Stäbchen, die bei 300° noch nicht schmelzen.

Die Mutterlauge enthält hauptsächlich Trimethylaminhydrobromid, welches durch seine Krystallform (Nädelchen), Schmelzpunkt und die Eigenschaft, mit Natronlauge Trimethylamin zu entwickeln, identifiziert worden ist.

Bisquaternäres Ammoniumbromid:

I. 0,1373 g gaben 0,1488 AgBr.
II. 0,1620 g „ 0,1754 AgBr.
III. 0,2163 g „ 0,2987 CO_2 und 0,1595 H_2O.
IV. 0,2674 g „ 18,35 ccm Stickgas bei 19° u. 774 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{28}N_2Br_2$	Gef. I	II	III	IV
Br	45,9	46,12	46,07	—	—
C	37,92	—	—	37,66	—
H	8,10	—	—	8,25	—
N	8,05	—	—	—	7,88

Überführung des bisquaternären Ammoniumbromides in die freie Ammoniumbase und ihre trockne Destillation.

Die gesamte Krystallmenge (60 g) wird in 300 g Wasser gelöst und mit einem Überschuß von frisch gefälltem Silberoxyd nach und nach unter beständigem

Digitized by Google

Umschütteln versetzt. Die sofort eintretende Reaktion zeigt sich an der Abscheidung von Bromsilber. Nach einer halben Stunde filtriert man vom gebildeten Bromsilber und überschüssigem Silberoxyd ab und engt die stark alkalisch reagierende Flüssigkeit, die schwach gelblich gefärbt erscheint, unter stark vermindertem Druck im Wasserbad von höchstens 40—50° Temperatur ein. Der Rückstand bildet einen dicken Sirup, der durch ausgeschiedenes, fein verteiltes Silberoxyd geschwärzt ist, und besteht aus der freien Ammoniumbase:

$$(CH_3)_3\underset{OH}{N}-CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2\underset{OH}{N}(CH_3)_3$$

bzw. $CH_2=CH-CH_2.CH_2.CH_2.\underset{OH}{N}(CH_3)_3$

Jetzt wird nach Anbringen geeigneter Vorlagen unter Atmosphärendruck weiter erhitzt, wobei die Masse stark ins Schäumen gerät. Bei etwa 60° geht ein leicht flüchtiges Öl und Wasser über und das Thermometer steigt bis auf 120°. In der ersten ungekühlten Vorlage sammelt sich Wasser und darin gelöst Trimethylamin an, daneben aber auch eine Schicht einer leichteren Flüssigkeit, die durch ihre Löslichkeit in verdünnter Schwefelsäure basischen Charakter verrät. Man versetzt das Flüssigkeitsgemisch mit festem Kali und äthert aus. Nach dem Verdunsten des Äthers wird die zurückbleibende Flüssigkeit über Natrium destilliert, wobei diese bei 118° konstant siedet.

Synthetisches Dimethylpiperidin (Dimethylaminopenten-4).

I. 0,1424 g gaben 0,3892 CO_2 und 0,1730 H_2O.
II. 0,1417 g „ 14,8 ccm Stickgas bei 18° und 765 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_{15}N$	Gef.
C	74,25	74,53
H	13,37	13,6
N	12,38	12,14

$d\frac{17,5^0}{4^0} = 0,7548$; $n_D^{17,5^0} = 1,42017$; $n_\alpha = 1,41706$; $n_\gamma = 1,43174$.

Molrefraktion: MR_D ber. 37,0 Gef. 37,94.
Moldispersion: $M_\gamma - M_\alpha$ „ 1,213 „ 1,57.

Digitized by Google

Oxalat der Base: $(CH_3)_2N.CH_2.CH_2.CH_2.CH{=}CH_2,(COOH)_2$.

Gibt man zu der ätherischen Lösung der Base eine gesättigte ätherische Lösung von wasserfreier Oxalsäure, so fällt sofort ein weißer flockiger Niederschlag aus. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol ist der Körper rein. Er ist äußerst leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol und Chloroform. Aus Alkohol krystallisiert derselbe in farblosen flachen Stäbchen und schmilzt bei 122°. Nach der Analyse liegt das saure Salz vor:

0,1300 g gaben nach Dennstedt 0,2542 CO_2 und 0,1002 H_2O.
0,1213 g „ 7,3 ccm Stickgas bei 19° und 758 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{17}O_4N$	Gef.
C	53,16	53,33
H	8,44	8,62
N	6,9	6,95

Es lag nahe, daß die von mir dargestellte Base mit dem von Hofmann[1]) bei der erschöpfenden Methylierung von Piperidin mittels Jodmethyl erhaltenen Dimethylpiperidin identisch sei. In der Tat zeigte Hofmanns Dimethylpiperidin dieselben physikalischen Konstanten und bildete ein Oxalat, welches dieselben Löslichkeitsverhältnisse, die gleiche Krystallform und denselben Schmelzpunkt wie das von mir erhaltene Oxalat besaß. Die Reaktion ist daher nach folgendem Schema verlaufen:

$$(CH_3)_2\underset{OH}{N}.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.\underset{OH}{N}(CH_3)_3 \longrightarrow$$
$$CH_2{=}CH.CH_2.CH_2.CH_2.N(CH_3)_2 + N(CH_3)_3 + CH_3OH + H_2O$$

Piperylen.

In der zweiten Vorlage, die mit Eis-Kochsalzmischung gekühlt wurde und in der mit Äther-Kohlensäure gekühlten dritten Sicherheitsvorlage kondensierten sich etwa 8 ccm Flüssigkeit. Diese wird, um sie von dem Trimethylamin zu befreien, mit stark gekühlter verdünnter Schwefelsäure bis zum Verschwinden des Trimethylamingeruches ge-

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

waschen, von der wäßrigen Schicht abgehoben, mit wenig Chlorcalcium getrocknet und über demselben aus dem Wasserbade bei etwa 55° destilliert, wobei der Kohlenwasserstoff zwischen 42 und 44° übergeht. Zum Schluß wird noch einmal über Natrium destilliert. Die sofort vorgenommene optische Untersuchung ergab folgende Werte:

$D\frac{16{,}50°}{4°} = 0{,}6957$; $n_D^{16{,}5°} = 1{,}44020$; $n_\alpha = 1{,}43264$; $n_\gamma = 1{,}46009$.

Molrefraktion: MR_D ber. 24,36 gef. 25,79.
Moldispersion: $M_\gamma - M_\alpha$ „ 0,912 „ 1,39.

Zur Überführung des Kohlenwasserstoffes in das *Tetrabromid* wurden 0,5 g in Chloroform gelöst und unter guter Kühlung mit einer Lösung von Brom in Chloroform allmählich versetzt, bis die Farbe des Broms nicht mehr verschwindet. Nach kurzem Digerieren auf dem Wasserbade in einer flachen Schale, wobei Chloroform und überschüssiges Brom verdunsten, erstarrte der Rückstand zu einer weißen Masse von glänzenden Schüppchen, welche auf Tonplatten gestrichen und zweimal umkrystallisiert den Schmelzp. 114—115° zeigten. Denselben Schmelzpunkt hat das Piperylentetrabromid Hofmanns, welches ich zur Kontrolle nach dessen Methode darstellte, und eine Mischung beider Tetrabromide ergibt keinerlei Depression. Der Kohlenwasserstoff enthält daher das bereits von Hofmann dargestellte Piperylen.

Ozonisation des Piperylens.

Da die Konstitution des Piperylens bisher noch nicht einwandfrei nachgewiesen wurde, versuchte ich dieselbe durch Oxydation mittels Ozon zu beweisen. Es wurde mir von Herrn Dr. Schönberg Piperylen zur Verfügung gestellt, welches derselbe von der Polymerisation von Piperylen zum Kautschuk wiedergewonnen hatte und das sich nur noch schwer weiter polymerisieren ließ. Da dies Piperylen aber noch ein festes und ein öliges Tetrabromid lieferte, so war anzunehmen, daß dasselbe noch ein Gemisch der beiden Isomeren enthalte:

$CH_3.CH=CH-CH=CH_2$ und $CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$.

Digitized by Google

Das Diozonid selbst konnte nicht isoliert werden, weil es äußerst explosiv ist.[1]) Am zweckmäßigsten erwies sich für die Untersuchung der Spaltungsprodukte eine Mischung von 200 g Essigester und 100 g Eisessig als Lösungsmittel für das Piperylen. Hierin wurden 5 g Piperylen unter Kühlung mit Kältemischung ozonisiert bis Brom nicht mehr entfärbt wurde, wozu etwa 20 Stunden nötig waren. Da also das Ozon ziemlich langsam aufgenommen wird, erscheint es sicher, daß ein Körper mit konjugierter Doppelbindung im Piperylen, wie Thiele annimmt, enthalten ist, wofür auch die Resultate der Molrefraktion und -Dispersion sprechen. Der Ozonstrom, der nicht mit Natronlauge gewaschen wurde, mußte gut getrocknet werden. Nachdem der Essigester im Vakuum verdampft war, wurde der Eisessig, der das Ozonid gelöst enthielt, im Wasserbade allmählich auf 60° erwärmt, wobei die Zersetzung des Ozonids nicht zu stürmisch verläuft. Wenn die Gasentwicklung schwächer wird, erhitzt man vorsichtig weiter bis 80°. Zum Schluß hält man die Temperatur noch eine halbe Stunde auf 100°. Die anfangs wasserhelle Lösung nimmt bei der Zersetzung eine gelbliche Farbe an. Die entweichenden niederen Aldehyde wurden in Äther-Kohlensäure kondensiert. In der so gekühlten Vorlage hatte sich eine kleine Menge einer leichten Flüssigkeit angesammelt, die den charakteristischen Geruch des Acetaldehyds zeigte und ammoniakalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung reduzierte. Mit p-Nitrophenylhydrazin wurden 5,7 g Hydrazon erhalten, die 1,4 g Acetaldehyd entsprechen. Das Hydrazon zeigte nach zweimaligem Umfällen den Schmelzp. 128,5° des Acetaldehyd-p-nitrophenylhydrazons.

Da nun aber früher gezeigt worden ist, daß Essigester selbst durch Ozon zu Acetaldehyd oxydiert wird so kann die hier gefundene Menge desselben nicht zur Konstitutionsbestimmung einbezogen werden.

---

[1]) Inaug.-Diss. Schönberg, Kiel 1913.

Digitized by Google

Die eisessigsaure Lösung wurde im Vakuum eingedampft, wobei als Rückstand ein gelblicher Sirup hinterblieb, der durch sein starkes Reduktionsvermögen gegenüber Fehlingscher Lösung aldehydischen Charakter zeigte. Es gelang jedoch nicht, ein Phenylhydrazon, Nitrophenylhydrazon, Oxim, Semicarbazon in fester Form zu erhalten. Auch irgendwelche Salze konnten nicht bereitet werden. Wahrscheinlich liegt hier eine Aldehydosäure, aber nicht Glyoxylsäure vor, deren Phenylhydrazon leicht abgeschieden werden kann.

Die bei der Ozonspaltung auftretende Ameisensäure wird zugleich mit dem Eisessig beim Eindampfen der Lösung im Vakuum in die Vorlage übergetrieben. Da das Destillat noch eine geringe Menge Acetaldehyd enthält, kann der qualitative Nachweis der Ameisensäure mittels ammoniakalischer Silberlösung erst nach Entfernung des Aldehyds geschehen. Die stark essigsaure Lösung wird mit Wasser verdünnt und mit Calciumcarbonat neutralisiert. Dann wird auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, wobei auch die letzten Reste des Aldehyds mit entweichen; die zurückbleibenden weißen Calciumsalze werden mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und ausgeäthert. Das nach dem Verdunsten des Äthers hinterbliebene Säuregemisch zeigt die Anwesenheit von Ameisensäure durch Silberspiegelbildung.

Ozonisation des Dimethylpiperidins.

Da nach Thiele die Doppelbindungen im Piperylen sich in der Stellung 1,3 und nicht in 1,4 zueinander befinden, so erschien es möglich, daß das Dimethylpiperidin bereits seine Doppelbindung in 1,3-Stellung besitzen könnte. Um dies zu entscheiden, wurde das Dimethylpiperidin der Oxydation mit Ozon unterworfen.

I. $(CH_3)_2N.CH_2.CH_2.CH{=}CHCH_3$
II. $(CH_3)_2N.CH_2.CH_2.CH_2.CH{=}CH_2$.

Nach Formel I hätte man Dimethylaminopropion-

Digitized by Google

aldehyd, nach II Dimethylaminobutyraldehyd erhalten sollen. Letzterer bzw. die entsprechende Säure wurde allein gewonnen.

δ-Dimethylaminobuttersäure.

Am zweckmäßigsten erwies sich die Ozonisation des salzsauren Salzes in wäßriger schwach salzsaurer Lösung. Auf diese Weise wurden je 25 g der Base in 50 ccm verdünnter Salzsäure gelöst und nach Zusatz von 200 g Wasser unter Eiskühlung mit starkem Ozon beladen, bis Brom nicht mehr entfärbt wurde, wozu etwa 40 Stunden nötig waren. Die Lösung, die noch viel unzersetztes Ozonid enthielt, wurde im Wasserbade erhitzt, wobei die Zersetzung bei etwa 50° unter starker Formaldehydentwicklung eintrat und nach einer Stunde beendet war. Die Lösung, die nur ganz schwache gelbliche Färbung angenommen hatte, wurde im Vakuum eingedampft und das Eindampfen einige Male mit Wasser wiederholt, um allen Formaldehyd in die Vorlage überzutreiben. Das Destillat reduzierte ammoniakalische Silberlösung und ergab ein p-Nitrophenylhydrazon, das nach dem Umkrystallisieren aus Benzol den Schmelzp. 181° des Formaldehydnitrophenylhydrazons anzeigte. Als Rückstand verblieb eine klare, ein wenig gelbliche sirupöse Masse, die Fehlingsche Lösung stark reduzierte und die nach einigen Stunden eine kleine Menge Krystalle ausschied, die durch starkes Absaugen von dem Sirup getrennt werden konnte. Die weiße Krystallmasse wurde aus Alkohol-Äther, aus welchem der Körper in Form von zu Büscheln vereinigten Nädelchen herauskam, umkrystallisiert und zeigte den Schmelzp. 146°. Wie die Analyse erkennen ließ, lag das Chorwasserstoffsalz der Dimethylaminobuttersäure vor:

I. 0,1578 g gaben 0,1342 AgCl.
II. 0,1587 g „ 0,1361 AgCl.
III. 0,1206 g „ 0,1893 CO_2 und 0,0916 H_2O.
IV. 0,2053 g „ 14,7 ccm Stickgas bei 20° u. 764,5 mm Druck.

Digitized by Google

	Ber. für $C_6H_{13}O_2N.HCl$	Gef. I	II	III	IV
C	42,96	—	—	42,81	—
H	8,42	—	—	8,49	—
N	8,36	—	—	—	8,21
Cl	21,16	21,04	21,21	—	—

Platinsalz der Aminosäure. Setzt man zu der alkoholischen Lösung des Salzes der Aminosäure eine alkoholische Lösung von Platinchlorid, so fällt das Platinsalz sofort als gelbbraunes Pulver aus. Es ist leicht löslich in Wasser und krystallisiert daraus auf Zusatz von Alkohol in unregelmäßig verzweigten Stäbchen, die bei 170° unter Zersetzung schmelzen.

I. 0,1681 g gaben 0,0490 Pt.
II. 0,1737 g „ 0,1350 CO_2 und 0,0701 H_2O.

	Ber. für $(C_6H_{13}O_2N.HCl)_2PtCl_4$	Gef. I	II
C	21,42	—	21,2
H	4,19	—	4,50
Pt	29,04	29,15	—

δ-Dimethylaminobutyraldehyd.

Die von dem auskrystallisierten Clorhydrat der Säure befreite sirupöse Flüssigkeit, die auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen war, ließ durch ihr starkes Reduktionsvermögen gegenüber Fehlingscher Lösung und ammoniakalischer Silberlösung aldehydischen Charakter erkennen. Als einziges festes Derivat konnte das p-Nitrophenylhydrazon in Form eines braunen, amorphen Pulvers erhalten werden, das sich aber infolge seiner äußerst geringen Löslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln nicht reinigen ließ. Um aus dem salzsauren Salz den freien Aldehyd zu isolieren, wurde versucht, die Salzsäure mit frisch gefälltem Bleihydroxyd zu neutralisieren, jedoch zeigte es sich, daß dasselbe selbst nach zweistündigem Schütteln mit diesem Reagenz unverändert geblieben war. Erst beim Behandeln mit gesättigter Kaliumcarbonatlösung unter vorsichtigem gelinden Erwärmen schied sich über der Lösung eine ölige

Digitized by Google

gelbliche Schicht ab, die mit viel Äther abgehoben wurde. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung und Verdampfen des Äthers hinterblieb ein gelbliches klares Öl von stark basischem Geruch, das bei der Destillation im Vakuum zwei Fraktionen ergab:

Fraktion I. 2 g, Siedepunkt 42— 45° (12 mm Druck).
„ II. 11 g, „ 135—145° (12 „ „).

Die erste Fraktion, deren Geruch dem des Dimethylpiperidins ähnlich ist, reduzierte stark Fehlingsche Lösung und stellte ein wasserhelles dickliches Öl dar, welches vermutlich den freien Dimethylaminobutyraldehyd und etwas Wasser enthält, das von der spontanen Polymerisation resp. Kondensation des Aldehyds herzurühren scheint; denn es wurde beobachtet, daß bei wiederholter Fraktionierung stets eine kleine Menge der höher siedenden Fraktion II entsteht.

Hierauf deuten auch die Werte der nach wiederholtem Fraktionieren im Vakuum vorgenommenen Analysen hin.

Der Aldehyd ließ sich auf keine Weise trocknen, da er bei Behandlung mit den verschiedenen Trockenmitteln zum größten Teil in das Kondensationsprodukt überging.

Die zweite Fraktion, die den widerlichen Geruch von faulem Fleisch hatte, war ein gelbliches, stark alkalisch reagierendes Öl von nur sehr geringem Reduktionsvermögen. Nach mehrmaligem Destillieren sott es bei 142° unter 11 mm Druck und ergab folgende Analysenwerte, die auf einen dimeren Aldehyd (2 Mol. Aldehyd minus $1H_2O$) hindeuten:

I. 0,1391 g gaben 0,2700 CO_2 und 0,1042 H_2O.
II. 0,1209 g „ 0,2982 CO_2 „ 0,1209 H_2O.
III. 0,1302 g „ 14,9 ccm Stickgas bei 22° u. 744 mm Druck.
IV. 0,1736 g „ 19,3 „ „ „ 22° u. 743 „ „

	Ber. für $C_{12}H_{24}ON_2$	Gef. I	II	III	IV
C	67,86	67,5	67,48	—	—
H	11,3	10,94	10,93	—	—
N	13,2	—	—	12,63	12,76

Digitized by Google

Die von diesen beiden Fraktionen hergestellten Derivate, Semicarbazon, Oxim und p-Nitrophenylhydrazon, bildeten dicke Sirupe, die nicht zur Krystallisation zu bringen waren.

δ-Dimethylaminobutyraldehyd-diäthylacetal.

Um nun die Anwesenheit des δ-Dimethylaminobutyraldehydes in der monomeren Form einwandsfrei nachzuweisen, versuchte ich, sein Acetal darzustellen und verfuhr dabei in folgender Weise. 25 g der Base wurden wie oben als salzsaures Salz in wäßriger Lösung erschöpfend ozonisiert, das gelöste Ozonid zersetzt und im Vakuum zu dickem Sirup eingedampft. Das sirupöse Chlorhydrat des Aminoaldehyds wird von dem Salz der nebenher entstehenden Aminosäure, welches nach ein paar Stunden auskrystallisiert, durch scharfes Absaugen getrennt und zur völligen Entfernung des Wassers noch zweimal mit absolutem Alkohol im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird nunmehr mit 250 ccm absolutem Alkohol aufgenommen und in die Lösung scharf getrocknete Salzsäure unter Kühlung mit Eis-Kochsalzmischung bis zur Sättigung eingeleitet. Um das bei der Acetalisierung sich bildende Wasser, das das Acetal zum Teil wieder verseifen und die Ausbeute herabsetzen würde, zu entfernen, wird die gesamte Operation, Eindampfen und Sättigen mit Salzsäure noch einmal wiederholt. Dann wurde die Lösung zur Entfernung des größten Teiles der Salzsäure wieder eingedampft, mit 250 g absolutem Alkohol aufgenommen und bis zur schwach alkalischen Reaktion mit sorgfältig getrocknetem Ammoniakgas behandelt. So wird die freie Salzsäure unter Vermeidung von Wasserabspaltung neutralisiert. Die vom Chlorammonium durch Absaugen befreite Lösung wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand, in wenig Wasser gelöst, mit eiskalter konz. Kalilauge versetzt. Dabei schied sich das freie Aminoacetal als ölige Schicht über der wäßrigen Lösung ab und wurde

Digitized by Google

ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde 12 Stunden mit Kalistangen getrocknet und der Äther dann verdampft. Als Rückstand hinterblieb eine schwach gelbliche, basisch riechende Flüssigkeit, die noch längere Zeit mit viel Bariumoxyd getrocknet wurde. Zum Schluß wurde über Bariumoxyd im Vakuum fraktioniert, wobei die Flüssigkeit bei 92—98° (11 mm Druck) überging. Ausbeute: 11 g. Der Hauptanteil sott bei 94 bis 95° (11 mm Druck), wurde getrennt aufgefangen und gelangte nach nochmaligem Fraktionieren zur Analyse:

0,1611 g gaben nach Dennstedt 0,3735 CO_2 und 0,1421 H_2O.
0,1690 g „ 10,4 ccm Stickgas bei 20° und 766 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{23}O_2N$	Gef.
C	63,42	63,23
H	12,25	12,43
N	7,4	7,1

$d\frac{20,5°}{4} = 0,8662$; $n_D^{20,5°} = 1,42267$.

Molrefraktion: MR_D ber. 55,61; gef. 55,81.

Das Dimethylaminobutyraldehyddiäthylacetal ist eine wasserklare Flüssigkeit von basischem Geruch.

Saures Oxalat. Berechnete Mengen des Acetals und wasserfreier Oxalsäure werden in ätherischer Lösung zusammengebracht. Das Oxalat fällt als allmählich erstarrendes Öl aus und besteht nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther aus zarten Blättchen, die bei 118° schmelzen.

0,1502 g gaben 0,2828 CO_2 und 0,1199 H_2O.
0,2684 g „ 12,3 ccm Stickgas bei 20° und 761 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{25}O_6N$	Gef.
C	51,57	51,35
H	9,02	8,93
N	5,02	5,23

Das *Pikrat* des Acetals fällt auf Zusatz von ätherischer Pikrinsäurelösung zu der Lösung des Acetals in Äther sofort als intensiv gelbes Pulver aus. Man läßt zur vollständigen Abscheidung eine Stunde stehen und saugt dann den Niederschlag ab. Er ist leicht löslich in

Digitized by Google

Alkohol, weniger leicht in Äther und krystallisiert aus ersterem Lösungsmittel in dünnen Stäbchen, aus Äther in kurzen Prismen. Der Schmelzpunkt lag nach viermaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 113—114°.

0,1466 g gaben 0,2462 CO_2 und 0,0803 H_2O.
0,1837 g „ 21,40 ccm Stickgas bei 19° und 771 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{26}O_9N_4$	Gef.
C	45,91	45,80
H	6,26	6,13
N	13,4	13,54

Verseifung des Acetals. Eine geringe Menge des Acetals wurde mit einem kleinen Überschuß von konz. Salzsäure vorsichtig versetzt und in den Vakuumexsiccator über Schwefelsäure gebracht. Nach einigen Stunden hatte der Körper starkes Reduktionsvermögen gegenüber Fehlingscher und ammoniakalischer Silberlösung angenommen, das Acetal war also zum Aldehyd verseift worden. Das erhaltene Chlorhydrat des Aldehyds bildete einen klaren zähen Sirup, der nicht zum Erstarren zu bringen war.

Erschöpfende Methylierung des Dimethylaminobutyraldehydacetals. Crotonaldehyddiäthylacetal.

Durch Überführung des Acetals in das Jodmethylat und trockne Destillation des daraus mittels Silberoxyd erhaltenen Ammoniumhydroxyds sollte bei normalem Reaktionsverlauf das Acetal des dem Crotonaldehyd isomeren 3-Butenaldehyds entstehen nach dem Schema:

$(CH_3)_2N.CH_2.CH_2.CH_2.CH(OC_2H_5)_2 + CH_3J$
$J(CH_3)_3N.CH_2.CH_2.CH_2.CH(OC_2H_5)_2 \rightarrow CH_2{=}CH.CH_2.CH(OC_2H_5)_2.$

Jodmethylat.

Zu einer absolut alkoholischen Lösung des Aminoacetals wird allmählich die berechnete Menge Jodmethyl hinzugetropft, wobei man zur Mäßigung der unter starker Wärmeentwicklung verlaufenden Reaktion für geeignete Kühlung zu sorgen hat. Ist alles Jodmethyl eingetropft, läßt man die Lösung zur vollständigen Umsetzung noch

Digitized by Google

einige Zeit stehen und dampft dieselbe auf dem Wasserbade zur Trockne. Der rückständige farblose Sirup erstarrt beim Reiben in der Kälte. Auf Tonplatten abgestrichen hinterbleibt ein weißes Pulver, das bei 40° weich wird und erst bei 50° vollständig geschmolzen ist. Es ist äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Das auf Ton abgestrichene Präparat ist auf Grund der Analyse fast rein:

0,1824 g gaben 0,1307 AgJ.
0,2439 g „ 0,3534 CO_2 und 0,1685 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{26}O_2NJ$	Gef.
C	39,86	39,52
H	7,91	7,73
N	4,23	3,98
J	38,33	38,73

Trockne Destillation der quaternären Ammoniumbase.

Das Jodmethylat wird in wenig Wasser gelöst und mit einem Überschuß von frisch gefälltem Silberoxyd nach und nach versetzt. Die sofort eintretende Reaktion wird an der Abscheidung von Jodsilber erkannt und ist nach einer halben Stunde Digerierens beendet. Es wird vom gebildeten Jodsilber und überschüssigen Silberoxyd abgesogen und das gelbliche, stark alkalische Filtrat im Vakuum bei niedriger Temperatur (25°) bis zur Sirupkonsistenz eingedampft. Dann wird aus einem Ölbad von etwa 220° unter einem Druck von etwa 130 mm Quecksilber destilliert, wobei die Zersetzung der Base unter heftigem Schäumen vor sich geht. Zuerst geht Wasser und darin gelöst Trimethylamin über; dann steigt das Thermometer schnell bis 140° und es destilliert eine gelbliche klare Flüssigkeit, die als ölige Schicht auf dem wäßrigen Vorlauf schwimmt. Auf Zusatz von Kaliumcarbonat wird eine weitere Menge aus der wäßrigen Lösung abgeschieden. Die abgehobene Flüssigkeit wird mit kalter verdünnter Schwefelsäure zur Entfernung des Trimethylamins gewaschen und ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers wird mit Kaliumcarbonat kurze

Digitized by Google

Zeit getrocknet und fraktioniert. Der weitaus größte Teil geht unter 10 mm Druck zwischen 40—44° über, eine geringe Menge, die aber nicht näher untersucht wurde, siedet bei 90—95°. Die erste Fraktion stellt eine wasserhelle Flüssigkeit dar, die Brom und Permanganat sofort entfärbt; sie ist löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, wenig löslich in Wasser. Nach wiederholtem Fraktionieren ergab die Analyse folgende Werte:

0,1587 g gaben 0,3807 CO_2 und 0,1556 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{16}O_2$	Gef.
C	66,61	66,38
H	11,19	10,98

Um zu entscheiden, ob das vorliegende ungesättigte Acetal mit dem Crotonacetal isomer oder identisch ist, wurde das letztere zum Vergleich nach der von Wohl und Frank[1]) ausgearbeiteten Methode hergestellt. Beide Körper zeigen denselben typischen Geruch, den gleichen Siedepunkt und besitzen dasselbe spezifische Gewicht. Die optischen Konstanten stimmen bei beiden ebenfalls fast überein.

	Crotonacetal nach Wohl:
$d\frac{18^0}{4^0} = 0{,}8473$	$d\frac{18^0}{4^0} = 0{,}8472$
$n_D^{18^0} = 1{,}41618$	$n_D^{18^0} = 1{,}41867$
Molrefr. ber. Γ_1: 41,96	Molrefr. ber. Γ_1: 41,96
gef. 42,72	gef. 42,91.

Die Körper sind daher aller Wahrscheinlichkeit nach identisch und es hat sich hier gezeigt, daß gerade so wie beim Übergang des Trimethylpiperidiniumoxyds in Piperylen eine Verschiebung der Doppelbindung eintritt:

$(CH_3)_2.N.CH_2.CH_2.CH_2.CH(OC_2H_5)_2 \rightarrow CH_3.CH{=}CH.CH(OC_2H_5)_2$.
OH

Versuch zur Umlagerung des 1,4-Dimethylaminopentens in das 1,3-Dimethylaminopenten.

Die Konstitution des Dimethylpiperidins ist auf Grund der durch die Ozonspaltung erhaltenen Körper nunmehr als feststehend zu betrachten. Ob die Lage

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1904 (1902).

Digitized by Google

der Doppelbindung stabil oder unter dem Einfluß geeigneter Reagenzien wanderungsfähig ist, wurde durch einen Umlagerungsversuch geprüft. In 250 g gereinigten Amylalkohols wurden 20 g Natrium gelöst und nach Zusatz von 20 g Dimethylpiperidin wurde das Gemisch unter Rückflußkühlung 24 Stunden auf Siedetemperatur gehalten. Nach dem Erkalten wurde die Lösung unter guter Kühlung allmählich in konz. Salzsäure gegossen und vom ausgeschiedenen Kochsalz abgesogen. Das Filtrat wurde im Vakuum eingedampft und aus dem Rückstand die Base mit konz. Natronlauge in Freiheit gesetzt, mit Äther abgehoben, getrocknet und fraktioniert. Es resultierte eine starke Base, die bei 118°, dem Siedepunkt des Dimethylpiperidins, sott. Zur weiteren Identifizierung wurde das Oxalat hergestellt, das denselben Schmelzpunkt von 122° wie das Oxalat des Dimethylpiperidins anzeigte. Der Versuch läßt also erkennen, daß die Lage der Doppelbindung im Dimethylpiperidin im hohen Grade stabil ist.

Über Dihydrocarvylamin, Dihydroterpenylamin und Carvylamin;

von *George Francis Morrell.*

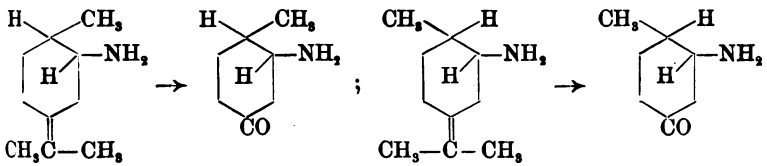
In einer früheren Mitteilung[1]) habe ich gezeigt, daß *Dihydrocarvylamin* leicht Chlorwasserstoff unter Bildung von *8-Chlor-2-amino-p-menthan* addiert, aus dem durch Wiederabspaltung von Chlorwasserstoff *Dihydroterpenylamin* in zwei anscheinend stereoisomeren Formen gewonnen werden kann. Es gelang mir durch Oxydation der Benzoylverbindungen nachzuweisen, daß durch diesen Vorgang eine Wanderung der Doppelbindung von 8.9 nach 4.8 eingetreten ist.

Es wurde bereits das 8-Chlortetrahydrocarvylamin bzw. sein Chlorhydrat beschrieben; durch Pyridin im

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2560 (1911).

Digitized by Google

Einschlußrohr bei 80° wird daraus vorwiegend α-Dihydroterpenylamin gewonnen, erhitzt man dagegen höher, auf 140—145°, so erhält man ein Gemenge von α- und β-Dihydroterpenylamin. Die Trennung dieses Basengemisches erfolgt am besten durch fraktionierte Krystallisation seiner Chlorhydrate, das Chlorhydrat der α-Base ist in absolutem Äther leicht löslich. Das Benzoylderivat der α-Base schmilzt bei 219°, dasjenige der β-Base bei 178—179°. Diese beiden Verbindungen stehen im Cis-Transverhältnis und ebenso die daraus gewonnenen Bonzoylaminoketone:



Cis Schmelzp. 184—185° trans Schmelzp. 150—151°.

Veröffentlicht wurde ferner die Oxydation des Benzoyldihydrocarvylamins und diejenige vom α-Benzoyldihydroterpenylamin mit Ozon zu den entsprechenden Benzoylaminoketonen; Derivate davon, ebenso die Oxydation des α-Benzoyldihydroterpenylamins sind noch nicht beschrieben worden.

Oxydation des Benzoyldihydrocarvylamins mittelts Ozon.

10 g des Benzoyldihydrocarvylamins[1]), fein zerrieben, werden in 100 ccm Eisessig suspendiert und solange mit 10—12prozentigem Ozon behandelt, bis eine klare Lösung, die nicht mehr Brom entfärbt, entstanden ist. Es bildet sich anscheinend kein Ozonid, sondern gleich das Spaltungsprodukt desselben, welches durch Verdünnen mit Wasser direkt ausfällt. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man schöne weiße Nadeln vom Schmelzp. 218—219°. Die Ausbeute beträgt etwa 4 g. Die Analyse des entstandenen *1-Methyl-2-benzoylamino-4-acetylcyclohexans* ist bereits publiziert.

[1]) Wallach, diese Ann. 275, 123 (1893).

Digitized by Google

Der Körper ist in organischen Lösungsmitteln viel löslicher als das Benzoyldihydrocarvylamin, in Wasser ist er unlöslich. Die Benzoylgruppe läßt sich sehr schwer abspalten. Nach stundenlangem Erhitzen mit Eisessig oder konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 120° blieb die Substanz unverändert; wenn dieselbe jedoch mit Chlorwasserstoffsäure bei noch höherer Temperatur behandelt worden war, schien die freie Ketobase gleichzeitig zerstört zu sein. Daher wurden die Versuche in dieser Richtung aufgegeben.

Daß der Körper Ketoneigenschaften besitzt, läßt sich durch Überführung in ein Semicarbazon bzw. Nitrophenylhydrazon leicht nachweisen.

Zur Darstellung des *Nitrophenylhydrazons* wurden 0,5 g des Ketons in Methylalkohol gelöst und zu einer essigsauren Lösung von p-Nitrophenylhydrazin zugesetzt.

Sogleich fielen feine gelbe Nadeln aus, die, aus Methylalkohol umkrystallisiert, bei 252° schmelzen.

0,1002 g gaben 12,6 ccm Stickgas (feucht) bei 21° u. 754 mm Druck.

	Ber. für $C_{22}H_{26}N_4O_3$	Gef.
N	14,21	14,23

Zur Darstellung des *Semicarbazons* wurde $^1/_2$ g des in Methylalkohol gelösten Ketons mit einer wäßrigen Lösung von je 0,5 g Kaliumacetat und Semicarbazid-Chlorhydrat gemischt und die klare Lösung über Nacht stehen gelassen. Durch Verdünnen mit Wasser fielen weiße, mikroskopisch feine Nadeln aus, deren Schmelzpunkt gegen 200° lag.

Oxydation der Benzoyldihydroterpenylamine durch Ozon.

Cis-2-Benzoylamino-1-methylcyclohexanon-(4),
$CH_3.C_6H_8O.NHCOC_6H_5$.

3 g des reinen α-Benzoylderivats des Dihydroterpenylamins wurden genau wie vorher in fein gepulvertem Zustand in 25 ccm Eisessig suspendiert und mit Ozon behandelt.

Digitized by Google

Die Spaltung des zuerst entstehenden Ozonids erfolgte schon in kalter Lösung, doch schadet ein wenige Minuten dauerndes Erwärmen unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade nichts; die letzten Spuren Ozonid werden dadurch zersetzt. Die Flüssigkeit wurde alsbald im Vakuum eingedampft, wobei die erste Fraktion bis etwa 20° getrennt aufgefangen wurde. Sie bestand zum großen Teil aus Aceton, das mit Nitroprussidnatrium nachgewiesen werden konnte. Der weiße sirupartige Rückstand, aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildete kleine Nadeln, die bei 180—184° schmolzen. Nach einmaligem Umkrystallisieren erhielt ich 1,5 g von dem Keton in kleinen, weißen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 184—185° lag.

Die Analyse wurde bereits mitgeteilt.

Dieses Benzoylaminoketon wird von Eisessig und Alkohol spielend aufgenommen, auch in Wasser ist es derart löslich, daß es aus seiner alkoholischen oder essigsauren Lösung durch Zusatz von Wasser nicht gefällt wird. Da es die Carbonylgruppe enthält, bildet es mit Semicarbazid bzw. Phenylhydrazin Kondensationsprodukte, die aber in reinem Zustand schwierig zu erhalten sind.

Das *Nitrophenylhydrazon* wurde durch Zugeben von Nitrophenylhydrazin in Essigsäure zu einer methylalkoholischen Lösung des Ketons dargestellt. Es fiel ziemlich gelatinös aus. Nach dem Trocknen zeigte es eine undeutliche Krystallform und schmolz gegen 248° unter Zersetzung.

Das *Semicarbazon* wurde nach der gewöhnlichen Methode dargestellt und durch Abdampfen der Lösung gewonnen. Der aus Wasser unter Zusatz einer Spur Alkohol umkrystallisierte Körper bildet büschelförmige Nadeln, die bei 194° unter Zersetzung schmelzen. Vollkommen rein war es aber nach den analytischen Ergebnissen auch noch nicht.

Digitized by Google

0,0850 g gaben 14,2 ccm Stickgas bei 22° und 747 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{20}N_4O_2$	Gef.
N	19,44	18,71

Trans-2-benzoylamino-1-methylcyclohexanon-(4), $CH_3.C_6H_8O.NHCOC_6H_5$.

1 g β-Benzoyldihydroterpenylamin wurde auf genau dieselbe Weise wie die entsprechende α-Verbindung ozonisiert. Die Reaktion schien indessen in diesem Falle nicht so glatt vor sich zu gehen, und eine Menge Harz war dabei entstanden. Das aus schwachem Alkohol umkrystallisierte Hexanonderivat bestand aus Nadeln, die der oben beschriebenen α-Verbindung glichen. Sie schmelzen scharf bei 150—151°.

0,1152 g gaben 0,3063 CO_2 und 0,0770 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{17}NO_2$	Gef.
C	72,72	72,51
H	7,36	7,42

Wegen der geringen Menge β-Benzoyldihydroterpenylamin, die zur Verfügung stand, war ich nur imstande etwa 0,2 g des Ketons zu erhalten, und dies reichte zur Darstellung eines Semicarbazons nicht aus.

Überführung des Dihydroterpenylamins in ein Menthadien.

Die Entziehung von Ammoniak aus dem Dihydroterpenylamin läßt sich auf verschiedene Weise herbeiführen; aber um lediglich einen Kohlenwasserstoff der Terpenreihe als Endprodukt zu bereiten, und gleichzeitiges Auftreten von Cymol usw. auszuschließen, bedarf es ganz besonderer Vorsichtsmaßregeln. Die erwünschte Reaktion geht sehr glatt vonstatten, wenn man das Phosphat der Trockendestillation unterwirft.[1])

20 g Dihydroterpenylamin wurden in das Phosphat übergeführt und der entstandene Brei über Schwefelsäure im Vakuum einige Tage getrocknet, dabei bildet es schwach klebrige Massen. Der Destillationskolben wurde mit einer durch Kältemischung gekühlten Vor-

[1]) Harries, diese Annalen 328, 322 (1903).

Digitized by Google

lage verbunden und zwischen dieser und der Wasserstrahlpumpe ein in flüssige Luft gesenktes U-Rohr eingeschaltet. Die flüssige Luft bezweckte die Kondensation von Ammoniak, Kohlendioxyd, Wasserdampf usw., die während der Destillation gebildet werden. Als das Barometer einen Druck von 8 mm anzeigte, wurde die Destillation langsam vorgenommen. Am Ende der Reaktion hinterblieb im Kolben eine weiße, feste Masse, wahrscheinlich Ammoniumpyrophosphat, und ein leicht gelb gefärbtes Öl mit Wasser hatte sich in der Vorlage angesammelt. Die ölige Schicht wurde abgehoben mit verdünnter Phosphorsäure und schließlich mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und fraktioniert. Es gingen über bei 12 mm Druck

1. zwischen 60—63° . . .	6 g
2. „ 63—68° . . .	2 g
Rückstand	0,5 g

Ein Teil der Fraktion (1) wurde zur weiteren Reinigung langsam über Natrium im Vakuum destilliert und die folgenden physikalischen Konstanten bestimmt:

$$d\,\frac{18{,}5^\circ}{18{,}5^\circ} = 0{,}8474;$$

$$n_D^{18{,}5^\circ} = 1{,}48724;\ n_\alpha = 1{,}48333;\ n_\gamma = 1{,}50701.$$

	Ber. für $C_{10}H_{16}$	Gef.
MR_D	45,25	46,19

Der Kohlenwasserstoff liefert mit Brom eine dunkle violette Färbung, aber kein krystallinisches Tetrabromid, wodurch die Anwesenheit von bedeutenden Mengen Terpinolen als ausgeschlossen erschien. Dagegen erhielt ich bei einem Probeversuch mit 1 g der oben erwähnten Fraktion (2) durch salpetrige Säure 0,25 g krystallinisches Nitrosit, ebensoviel wie Harries und Majima[1]) aus einem angeblich reinen Terpinen (Carvenen) zu isolieren vermochten. Es ist also anzunehmen, daß der

[1]) Harries und Majima, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2527 (1908).

Digitized by Google

Hauptbestandteil dieser höher siedenden Fraktion als Terpinen anzusprechen ist. Es bestand aber auch die Möglichkeit, daß das von Harries[1]) aus Dihydrocarvylamin erhaltene Menthadien ebenfalls darin enthalten war, insbesondere da die Konstanten der beiden Terpene sehr gut übereinstimmten. Um diese Frage zu erledigen, wurde der Rest des Kohlenwasserstoffes mit salpetriger Säure behandelt. 5 g wurden mit 2,5 g Eisessig und 1 g Wasser versetzt, eine gesättigte wäßrige Lösung von 2,5 g Natriumnitrit allmählich zugegeben und die Mischung drei Tage lang stehen gelassen. Das abgeschiedene Terpinennitrosit wurde dann abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf Ton gepreßt. Der getrocknete Niederschlag betrug 0,4 g; er schmolz, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 155—156°. Das Filtrat wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen, wodurch das unangegriffene Terpen von den dabei entstandenen verharzten Substanzen getrennt wurde. Das wiedergewonnene Terpen betrug 2,5 g und wurde nochmals mit salpetriger Säure während mehrerer Tage behandelt. Dabei erhielt ich noch weitere 0,15 g Terpinenitrosit und etwa 1,5—2 g Terpen, das kein Nitrosit mehr lieferte und daher terpinenfrei war. Es besaß einen ziemlich konstanten Siedepunkt, nämlich 63—65° bei 14 mm Druck, und gab folgende Werte für die Brechung, die von der des ursprünglichen Gemisches nicht wesentlich abweicht.

$$d\,\frac{19^\circ}{19^\circ} = 0{,}8466\,.$$

$$n_D^{19^\circ} = 1{,}49013; \qquad n_\alpha = 1{,}48621; \qquad n_\gamma = 1{,}50845\,.$$

Allem Anscheine nach ist dies auf diesem Wege erhaltene Terpen mit dem Harriesschen Menthadien identisch.[2])

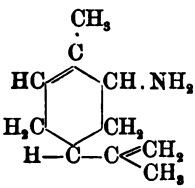
---

[1]) Harries, a. a. O.

[2]) Über Versuche, das Menthadien durch Ozon zu oxydieren, vgl. Inaug.-Diss. 1912.

Digitized by Google

Carvylamin,



Diese Base ist schon vor längerer Zeit von Goldschmidt[1]) durch Reduktion von Carvonoxim mit Zinkstaub und Essigsäure erhalten worden. Doch bekam er nach den von ihm angegebenen Vorschriften nur eine Ausbeute von knapp 20 Proz. der Theorie; eine beträchtliche Menge Harz wurde dabei gebildet, und obendrein bestand das erhaltene Carvylamin aus einem Gemisch von zwei Stereoisomeren, von denen reine Derivate nur mit großer Mühe hergestellt werden konnten. Es schien nicht recht begründet, daß die Reduktion so schlechte Ausbeuten lieferte, da Harries und de Osa[2]) bei der Reduktion des Benzalacetonoxims mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung sehr gute Resultate erhalten hatten. Deshalb wendete ich diesmal die von diesen Forschern angegebenen Bedingungen zur Reduktion des Carvonoxims an.

20 g Carvonoxim wurden in einer Mischung von je 160 ccm Eisessig und absolutem Alkohol aufgelöst und 60 g Zinkstaub unter Eiskühlung und ständigem Schütteln nach und nach eingetragen. Wenn alles Zink hinzugegeben war, wurde die Mischung eine Stunde in Eis stehen gelassen und endlich einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Nach beendigter Reaktion gab eine Probe nach Zusatz von Wasser keinen Niederschlag mehr. Die wieder abgekühlte Reaktionsmasse wurde hierauf filtriert und der Rückstand eingehend mit Alkohol gewaschen. Das klare saure Filtrat wurde

[1]) Goldschmidt und Kisser, Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 486 (1887); Goldschmidt und Fischer, ebenda **30**, 2069 (1897).

[2]) Harries und de Osa, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3002 (1903).

Digitized by Google

dann der Dampfdestillation unterworfen, damit der Alkohol vollständig verjagt wurde. Dem abgekühlten Rückstand wurde starke Ätzkalilösung zugefügt bis das Carvylamin sich abgeschieden hatte. Die freie Base wurde darauf mit Wasserdampf abgeblasen, über Kaliumhydroxyd getrocknet und schließlich destilliert. Das auf diese Weise erhaltene Öl siedet fast konstant um 120° bei 25 mm Druck und geht, ohne einen bedeutenden Rückstand zu hinterlassen, über. Die Ausbeute betrug durchschnittlich 15 g, oder etwa 80 Proz. der Theorie. Zur Analyse und weiteren Reinigung der Base wurde das *Chlorhydrat* durch Einleitung von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung bis zur Neutralisation dargestellt. Es bildet ein in Wasser und Alkohol außerordentlich lösliches, weißes Pulver, das bei 215° sintert und gegen 220° schmilzt.

0,1029 g gaben 0,2418 CO_2 und 0,0892 H_2O.
0,1979 g verbrauchten 10,7 ccm $^n/_{10}$ $AgNO_3$ = 0,0379 g Cl.

	Ber. für $C_{10}H_{15}NH_2HCl$	Gef.
C	64,00	64,09
H	9,62	9,64
Cl	18.93	19,19

Die aus einer wäßrigen Lösung des Chlorhydrats ausgeschiedene Base bildet nach der Destillation eine farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch, die Kohlendioxyd aus der Luft anzieht, aber nicht so begierig wie Dihydroterpenylamin oder Dihydrocarvylamin. Da keine physikalischen Konstanten von Goldschmidt publiziert worden sind, war es von Interesse, diese Werte zu bestimmen.

Kochpunkt: 94—95° bei 12,5 mm; $d\frac{19°}{19°} = 0{,}9168$. $\alpha_D = 97{,}0°$ für 1 dcm-Rohr; $[\alpha]_D^{19°} = 105{,}8°$; M = 159,8; $n_D^{19°} = 1{,}49820$; $n_\alpha = 1{,}49474$; $n_\gamma = 1{,}51369$. Die γ-Linie war stark absorbiert.

Ber. MR_D für $C_{10}H_{17}N$ ⌐₂ 48,7; Gef. 48,3.

Betreffs der Reinheit der Base wurde durch Vergleich mit der von Goldschmidt dargestellten und ihren Derivaten festgestellt, daß die vorliegende bedeutend

Digitized by Google

einheitlicher wie die Goldschmidtsche war und nur geringe Beimengungen der β-Base enthielt. Das Chlorhydrat z. B., direkt aus der Goldschmidtschen Verbindung gewonnen, schmolz bei 180°[1]); dagegen schmilzt mein auf dieselbe Weise bereitetes Salz bei 220°. Durch Benzoylieren der Base nach Schotten und Baumann vermochte ich auch schon bei einmaligem Umkrystallisieren ein reines *α-Benzoylcarvylamin* zu gewinnen. Nach dem Konzentrieren der Mutterlauge wurde noch eine weitere Ausbeute des ziemlich reinen Körpers gewonnen. Das α-Benzoylderivat schmilzt scharf bei 174° und bildet feine Nadeln. Goldschmidt[2]) hatte diese Verbindung nur mit beträchtlicher Mühe erhalten können, und der von ihm angegebene Schmelzp. 169° muß ebenfalls berichtigt werden. Damit kein Zweifel bestehen konnte, daß ein Benzoylcarvylamin vorlag, wurde eine Kohlenwasserstoffbestimmung ausgeführt.

0,0908 g gaben 0,2652 CO_2 und 0,0677 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{15}NHCOC_6H_5$	Gef.
C	80,00	79,66
H	8,23	8,28

Versuche, dieses Benzoylderivat nach derselben Methode, wie sie bei Benzoyldihydroterpenylamin angewendet war, zu ozonisieren, ergab kein festes krystallinisches Produkt und wurden deshalb nicht fortgesetzt.

Daß allerdings die Base gewisse Beimengungen der Isomeren enthält, geht aus der folgenden Beobachtung hervor. Durch Neutralisieren mit Salpetersäure erhielt ich eine feste Masse, das *Nitrat.* Es war in Alkohol und Wasser sehr löslich, aber durch langsames Verdunsten einer alkoholischen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur bildeten sich zentimeterlange Tafeln, doch nur in verhältnismäßig sehr geringer Menge. Sie schmolzen bei 195 bis

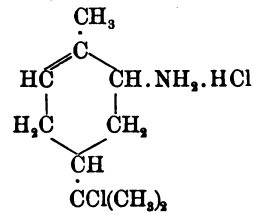
[1]) Goldschmidt und Kisser, Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 487 (1887).

[2]) Goldschmidt und Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 2071 (1897).

Digitized by Google

196° unter Zersetzung. Durch Schütteln mit Natronlauge und Benzoylchlorid bildeten diese Krystalle ein Benzoylderivat, das nach dem Umkrystallisieren bei der mikroskopischen Betrachtung ziemlich einheitlich aussah und bei 110° schmolz. Es war zweifellos das β-Benzoylderivat, das nach Goldschmidt bei 101° schmilzt.

Dichlorhydrat des Carvylamins,



Wie Dihydrocarvylamin, ist Carvylamin fähig, sich mit 2 Molekülen Chlorwasserstoff unter Bildung des Chlorhydrats einer chlorhaltigen Base zu vereinigen. Die Aufnahme des zweiten Moleküls erfolgt aber in diesem Falle mit erheblicher Schwierigkeit, und erst nach längerem Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung der Base.

Damit die Reaktion beschleunigt wird, stellt man die Lösung am besten in einen schmalen, mit einem doppeltdurchbohrten Korken verschlossenen Zylinder hinein. Durch die eine Bohrung geht das Einleitungsrohr, die andere wird mit Glaswolle verstopft. Nach zweistündigem Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von 10 g Carvylamin in 100 ccm absolutem Äther wurde das zunächst ausfallende Monochlorhydrat wieder in Lösung gebracht. Der Äther wurde darauf abgedampft und es blieb das Dichlorhydrat als eine harte weiße Masse zurück. Wenn dagegen die ätherische Lösung stark gekühlt wird, fällt etwas Dichlorhydrat krystallinisch aus. So bereitet schmilzt es gegen 145°. Das Salz ist in Äther, Alkohol und Wasser äußerst löslich. Nach einigen Stunden Trocknens im Vakuum, ergab eine Chlorbestimmung nach Carius folgende Werte:

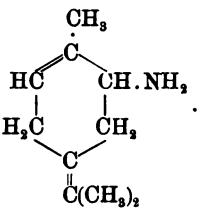
Digitized by Google

0,1552 g gaben 0,1886 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_{18}NCl.HCl$	Gef.
Cl	31,70	30,63

Durch Zusatz von Kalilauge scheidet sich die entsprechende chlorhaltige Base als eine farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch ab. Sie liefert kein festes Benzoylderivat und ist zunächst nicht weiter untersucht worden.

Terpenylamin,



Durch Abspaltung des Chlorwasserstoffes von der vorstehend beschriebenen Hydrochlorbase entsteht Terpenylamin, möglicherweise in zwei isomeren Formen, und nebenbei eine bedeutende Menge regeneriertes Carvylamin. Das gleiche Verfahren, wie es seinerzeit zur Darstellung der Dihydroterpenylamine angewendet wurde, kann auch hier ohne Abänderung verfolgt werden, nur daß zwei- bis dreistündiges Erhitzen bei 100° schon genügt, den locker gebundenen Chlorwasserstoff abzuspalten. Man erhitzt also 15 g Carvylamindichlorhydrat auf 100° mit 60 ccm Pyridin 3 Stunden lang; die Reaktionsmasse wird dann genau wie bei der Darstellung des Dihydroterpenylamins verarbeitet. Bei einem Versuch, von 10 g Carvylamin ausgehend, erhielt ich 15 g Dichlorhydrat, und daraus 8,5 g Rohprodukt, das hauptsächlich zwischen 94—98° bei 11 mm Druck überging. Zur Reinigung wurde das Chlorhydrat dargestellt durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine ätherische Lösung der Base. Das Salz wurde mit Äther gründlich gewaschen und daraus die Base wieder abgeschieden, mit Äther aufgenommen, über Kaliumhydroxyd getrocknet und im

Digitized by Google

Vakuum destilliert. Die so gewonnene und gereinigte Substanz wies die folgenden Konstanten auf:

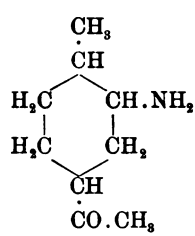
Siedepunkt: 101—104° bei 13 mm; $\alpha_D^{19°} = 30{,}50°$ im Dezimeterrohr. $n_D^{19°} = 1{,}50895$; $n_\alpha = 1{,}50505$; $n_\gamma = 1{,}52537$.

Da das Terpenylamin inaktiv sein dürfte, so geht aus der beobachteten Drehung hervor, daß beinahe 30 Proz. des Gemisches aus dem regenerierten Carvylamin besteht, welches im Dezimeterrohr eine Drehung von 97° besitzt. Aus diesem Gemisch von wahrscheinlich drei oder vier isomeren Substanzen ist es mir nicht gelungen, reine Derivate der Terpenylamine darzustellen. Nach mehrfachem Umkrystallisieren waren die untersuchten Derivate immer noch Gemische, die nie einheitlicher wurden. Deshalb wurde die Untersuchung über diesen Gegenstand abgebrochen.

Über 1-Methyl-2-amino-4-äthanoylcyclohexan;

von *Sydney Smith.*

Die vorliegende Untersuchung bildet die Fortsetzung der Arbeit von Morrell und hatte den Zweck, die freie Ketobase



kennen zu lernen. Dies wurde am besten erreicht durch Spaltung des Carbäthoxyketoamins, während Acetyl, Formyl, Oxalyl als weniger geeignet befunden wurden.

Acetyldihydrocarvylamin.[1])

30 g des Amins wurden mit 35 ccm Essigsäureanhydrid einige Augenblicke gekocht. Die rötlich gefärbte

[1]) Vgl. Wallach, diese Annalen **257**, 122 (1893).

Digitized by Google

Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft und zur völligen Entfernung des Anhydrids über Kaliumhydroxyd im Vakuumexsiccator stehen gelassen. Nach dem Abpressen auf Tonplatten blieben 15 g der rohen Acetylverbindung zurück. Aus heißem Wasser oder verdünntem Aceton umkrystallisiert, schmilzt sie bei 131 bis 132° wie Wallach schon angegeben hat.

Oxydation des Acetyldihydrocarvylamins:

1-Methyl-2-acetylamino-4-äthanoylcyclohexan, $C_6H_9\begin{cases}CH_3\\NH.CO.CH_3\\CO.CH_3\end{cases}$.

2,8 g Acetyldihydrocarvylamin wurden in 28 ccm Eisessig gelöst und unter Wasserkühlung mit 10—12prozentigem ungewaschenen Ozon oxydiert, bis eine Probe nicht mehr Brom entfärbte. Die Oxydation dauerte 4 Stunden. Nach viertelstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft. Der Rückstand erstarrte bald beim Stehen über Kaliumhydroxyd im Vakuumexsiccator und betrug 1,5 g nach dem Abpressen auf Tonplatten. Aus Essigäther umkrystallisiert, bildet er feine, seidenartige Nadeln, die bei 193—194° schmelzen.

0,1270 g gaben 0,3120 CO_2 und 0,1112 H_2O.

0,1138 g „ 7,6 ccm Stickgas bei 20° und 762 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{19}NO_2$	Gef.
C	67,00	67,00
H	9,64	9,79
N	7,11	7,50

Der Körper ist in Alkohol, Benzol und Aceton sehr leicht löslich. Von Essigäther wird er leicht, von Wasser ziemlich leicht und von Äther und Petroläther recht schwer aufgenommen.

Das Acetylaminoketon ist gegen konz. Salzsäure sehr beständig. Nach dreistündigem Erhitzen mit konz. Salzsäure im Einschlußrohr auf 120° konnte die Substanz unverändert zurückgewonnen werden. Da bei höherer

Digitized by Google

Temperatur das Ketoamin angegriffen wird, wie schon Morrell bei dem entsprechenden Benzoylaminoketon erwähnt hat, wurden andere Derivate in der Hoffnung dargestellt, daß sie sich als leichter spaltbar erweisen würden.

Semicarbazon. Das Semicarbazon bildet sich sehr leicht, wenn man das in Wasser gelöste Keton mit einer wäßrigen Lösung von Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat behandelt. Ein weißer, krystallinischer Niederschlag fällt sofort aus, dessen Schmelzpunkt nach dem Trocknen bei 234—235° (unter Aufschäumen) lag.

Nitrophenylhydrazon. Das p-Nitrophenylhydrazon wird mittelst p-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat in wäßriger Lösung dargestellt. Der hellgelbe Niederschlag schmilzt bei 229° unter Gasentwicklung.

0,0800 g gaben 11,7 ccm Stickgas bei 18,5° und 764 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{24}O_3N_4$	Gef.
N	16,87	17,04

Oxim. Das Oxim wurde in wäßriger Lösung durch Zufügen von Hydroxylaminchlorhydrat angesetzt. Nach dem Neutralisieren mittelst Natriumcarbonat wird die Lösung über Nacht stehen gelassen. Ein weißer, krystallinischer Niederschlag schied sich aus, der den Zersetzungsp. 221° anzeigte.

0,1485 g gaben 17,3 ccm Stickgas bei 20° und 760 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{20}O_2N_2$	Gef.
N	13,21	13,08

Formyldihydrocarvylamin.

1. Einwirkung von wasserfreier Ameisensäure auf Dihydrocarvylamin.

Das Amin wurde mit dem doppelten Volumen wasserfreier Ameisensäure etwa 7 Stunden gekocht. Die Ameisensäure wurde dann im Vakuum abdestilliert. In der Vorlage befand sich außer der Ameisensäure eine kleine

Digitized by Google

Menge eines auf der Flüssigkeit schwimmenden Öls, das nach dem Waschen mit Wasser einen terpenartigen Geruch besitzt und Brom leicht entfärbt. Wahrscheinlich hat eine Ammoniakabspaltung und Terpenbildung stattgefunden. Der Rückstand in dem Fraktionierkolben wurde mit Wasser gekocht. Dadurch wurde der Hauptteil gelöst. Ein öliger Körper blieb zurück, aus welchem durch Umfällen mit absolutem Äther weiße Nadeln erhalten wurden. Aus der wäßrigen Lösung konnte kein reiner Körper isoliert werden. Die Krystalle wurden aus Aceton umkrystallisiert und analysiert. Schmelzp. 152 bis 153°.

0,1062 g gaben 0,2826 CO_2 und 0,0978 H_2O.
0,1366 g „ 9,5 ccm Stickgas bei 21° und 760 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{19}ON$	Gef.
C	72,93	72,57
H	10,50	10,53
N	7,7	7,73

Der Körper bildet schöne, feine Nadeln, die in Benzol, Methylalkohol, Äthylalkohol und Essigäther leicht löslich sind. In Aceton ist er weniger löslich und in absolutem Äther fast unlöslich.

Durch Oxydation des Körpers in Eisessiglösung mittelst Ozon konnte kein festes krystallinisches Produkt erhalten werden. Die Konstitution dieses Formylderivates ist noch unaufgeklärt; es ist vielleicht *Formyldihydroterpenylamin.*

2. *Einwirkung von Ameisensäureäthylester auf Dihydrocarvylamin.*

50 g des Amins wurden mit 26,5 g Ameisensäureäthylester in zugeschmolzenem Rohr 6 Stunden lang auf 125° erhitzt. Die hellbraune Flüssigkeit wurde dann im Vakuum fraktioniert, wobei neben unverändertem Amin 38 g des Formylderivates erhalten wurden.

0,2376 g gaben 0,6368 CO_2 und 0,2256 H_2O.
0,2126 g „ 15,3 ccm Stickgas bei 21° und 759 mm Druck.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{11}H_{19}ON$	Gef.
C	72,93	73,09
H	10,50	10,64
N	7,73	8,18

Dichte $d\ \frac{15^0}{15^0} = 0{,}9934$.

Formyldihydrocarvylamin bildet ein farbloses, dickflüssiges Öl, das gegen 179—180° bei 15 mm Druck ohne Zersetzung destilliert. In organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich, von Wasser wird es wenig aufgenommen.

Oxydation des Formyldihydrocarvylamins:

1-Methyl-2-formylamino-4-äthanoylcyclohexan, $C_6H_9\langle^{CH_3}_{NH.CHO}_{CO.CH_3}$.

22 g Formyldihydrocarvylamin wurden in 220 ccm Eisessig gelöst und mit 10—12prozentigem ungewaschenen Ozon in gewöhnlicher Weise oxydiert. Nach völliger Oxydation wurde die gelbe Lösung eine Viertelstunde auf dem Wasserbad erhitzt, wobei sie sich rötlich-braun färbt. Die Essigsäure wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand fraktioniert und folgende Fraktionen erhalten: Druck 25 mm.

1.	bis 180°	3,2 g
2.	180—225°	5,5 g
3.	225—230°	5,0 g
	Verkohlter Rückstand . .	5,0 g

Nach zweitägigem Stehen wurden die Fraktionen 2 und 3 teilweise fest und lieferten durch Absaugen 3 g des rohen Ketons. Bei der Destillation tritt starke Verkohlung ein und bei einem Versuch mit größeren Mengen fand eine heftige Explosion statt. Das Formylaminoketon läßt sich auch durch Abdampfen der Essigsäure im Vakuum und Aufbewahrung des Rückstandes im Vakuum über Ätzkali isolieren. Das zurückbleibende Öl wird langsam teilweise fest und liefert beim Abpressen einen stark braungefärbten Rückstand, der ohne Zersetzung im Vakuum destilliert werden kann. Jedenfalls wird

Digitized by Google

nur eine geringe Ausbeute erhalten. Aus Benzol umkrystallisiert schmilzt es bei 120—121°.

0,1640 g gaben 0,3936 CO_2 und 0,1378 H_2O.
0,3086 g „ 22,2 ccm Stickgas bei 21,5° u. 755 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{17}O_2N$	Gef.
C	65,57	65,45
H	9,29	9,42
N	7,65	7,95

Das Formylaminoketon bildet schöne, weiße Prismen, die in Alkohol, Methylalkohol, Benzol, Essigäther und Aceton leicht löslich sind. In Petroläther und Äther löst es sich schwer. Kocht man das Formylaminoketon mit konz. Salzsäure, so entsteht eine braungefärbte Lösung, aus welcher durch Eindampfen im Vakuum das Chlorhydrat des freien Aminoketons gewonnen werden kann.

Oxim. Das Oxim wurde in verdünnter methylalkoholischer Lösung dargestellt. Ein weißer Niederschlag fiel bald aus, der, aus Essigäther umkrystallisiert, feine seidenartige Nadeln bildet, die gegen 179° schmelzen.

0,1270 g gaben 16,2 ccm Stickgas bei 17° und 746 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{18}O_2N_2$	Gef.
N	14,14	14,31

Nitrophenylhydrazon. Das p-Nitrophenylhydrazon wurde in verdünnter methylalkoholischer Lösung dargestellt. Der bald ausfallende gelbe Niederschlag wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Schöne, feine, gelbe Nadeln wurden erhalten, die sich bei 239° zersetzten.

0,0910 g gaben 14,6 ccm Stickgas bei 22° und 753 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{22}O_3N_4$	Gef.
N	17,61	17,61

Semicarbazon. Das Semicarbazon entsteht durch Vermischen des in verdünntem Methylalkohol gelösten Ketons mit einer wäßrigen Lösung von Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat. Es fällt alsbald ein weißer Niederschlag aus, der, aus Alkohol umkrystallisiert, weiße Körnchen bildet, welche bei 201° unter Gasentwicklung schmelzen.

Digitized by Google

0,1526 g gaben 32,3 ccm Stickgas bei 22° und 752 mm Druck

	Ber. für $C_{11}H_{20}O_2N_4$	Gef.
N	23,33	23,20

Oxalsäurederivate des Dihydrocarvylamins.

50 g Dihydrocarvylamin werden mit 52 g Oxalsäureäthylester am Rückflußkühler in einem Ölbad auf 135° erhitzt. Nach 8 Stunden wird die Reaktionsmasse in heißem Benzol gelöst. Beim Abkühlen krystallisiert 7,5 g einer Substanz aus, die, aus Benzol umkrystallisiert, bei 250° schmilzt und die normale Oxalylverbindung ist. Die Mutterlauge wurde im Vakuum destilliert. Nach dem Abdampfen des Benzols erhielt man die folgenden Fraktionen bei 15 mm Druck:

I.	100—125°	16,5
II.	125—195°	5,3
III.	195—210°	37,2
IV.	210—240°	7,2

Fraktion III wurde schnell fest und betrug nach dem Abpressen auf Tonplatten 31,5 g. Aus Ligroin (Siedep. 70—100°) umkrystallisiert, schmilzt sie bei 94°.

Substanz Schmelzp. 250°.

0,1360 g gaben 0,3650 CO_2 und 0,1235 H_2O.
0,1146 g „ 8,2 ccm Stickgas bei 21° und 761 mm Druck.

	Ber. für $(C_{11}H_{18}ON)_2$	Gef.
C	73,27	73,20
H	10,05	10,02
N	7,78	8,00

Oxalyldihydrocarvylamin, $C_{10}H_{17}NH.CO.CO.NH.C_{10}H_{17}$, bildet feine, weiße Nadeln. Es ist in Alkohol, Aceton und Essigäther schwer löslich. In Ligroin und Benzol ziemlich löslich, in Äther unlöslich.

Substanz Schmelzp. 94°.

0,2016 g gaben 0,4892 CO_2 und 0,1608 H_2O.
0,3466 g „ 17,5 ccm Stickgas bei 20° und 765 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{23}O_2N$	Gef.
C	66,40	66,19
H	9,09	8,94
N	5,54	5,84

Digitized by Google

Semioxalyldihydrocarvylamin, $C_{10}H_{17}NH.CO.COOC_2H_5$, bildet schöne, weiße Nadeln, die in Alkohol, Methylalkohol, Essigäther, Benzol und Aceton leicht löslich und in Ligroin (Siedep. 70—100°) schwer löslich sind.

Oxydation des Semioxalyldihydrocarvylamins:

Semioxalylverbindung des 1-Methyl-2-amino-4-äthanoylcyclohexans, $C_6H_9\begin{cases}CH_3\\NH.COCO.OC_2H_5\\CO.CH_3\end{cases}$.

10 g Semioxalyldihydrocarvylamin wurden in 100 ccm Eisessig gelöst und unter Wasserkühlung solange mit 10—12prozentigem ungewaschenen Ozon behandelt, bis Brom nicht mehr entfärbt wurde. Die Essigsäure wurde im Vakuum abgedampft und der bald erstarrende Rückstand von öligen Verunreinigungen durch Abpressen gereinigt. Der weiße feste Rückstand betrug 5 g. Nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bildet er schöne, weiße Nadeln, die bei 107° schmelzen.

0,2446 g gaben 0,5478 CO_2 und 0,1828 H_2O.
0,2338 g „ 12,5 ccm Stickgas bei 21,5° u. 747 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{21}O_4N$	Gef.
C	61,13	61,08
H	8,20	8,38
N	5,49	5,84

Die Verbindung löst sich leicht in Benzol, Essigäther, Aceton und Alkohol. Sie ist ziemlich löslich in Wasser, recht schwer in Petroläther und unlöslich in Äther. Durch Kochen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbade kann der Körper leicht verseift werden. Nach dem Eindampfen im Vakuum bleibt das Chlorhydrat des freien Ketons als ein beinahe farbloser Rückstand zurück.

Oxim. Das Oxim bildet sich sehr leicht, wenn man das in Wasser gelöste Keton mit wäßriger Hydroxylaminchlorhydratlösung behandelt und etwas Natriumcarbonat hinzufügt. Nach kurzem Stehen fallen weiße, feine Nadeln aus, die bei 140° unter Zersetzung schmelzen.

Digitized by Google

0,0735 g gaben 6,8 ccm Stickgas bei 22° u. 760 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{22}O_4N_2$	Gef.
N	10,37	10,35

Nitrophenylhydrazon. Das p-Nitrophenylhydrazon ließ sich leicht darstellen. Das Keton wurde in verdünntem Methylalkohol gelöst und zu einer wäßrigen Lösung von p-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat zugesetzt. Das p-Nitrophenylhydrazon schied sich fast sofort ab und wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Es bildet feine gelbe Nadeln, die gegen 218—219° unter Zersetzung schmelzen.

0,1604 g gaben 20,2 ccm Stickgas bei 20,5° und 760 mm Druck.

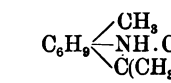
	Ber. für $C_{19}H_{26}O_5N_4$	Gef.
N	14,36	14,12

Semicarbazon. Zur Darstellung des Semicarbazons wurde das in verdünntem Methylalkohol gelöste Keton zu einer wäßrigen Lösung von Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat hinzugefügt. Nach einigen Minuten fiel ein weißer Niederschlag aus, der bei 168° schmilzt.

0,0900 g gaben 14,3 ccm Stickgas bei 22° und 760 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{24}O_4N_4$	Gef.
N	17,95	17,60

Carbäthoxydihydrocarvylamin,



Zur Darstellung des Carbäthoxyderivats wurde die Methode von Claisen[1]) angewandt. Zu einer Lösung von 80 g Amin in 500 ccm Äther wurde 74 g getrocknetes Kaliumcarbonat zugesetzt. Die Mischung wurde auf dem Wasserbade erhitzt und 56 g Chlorkohlensäureäthylester unter beständigem Umschütteln langsam eintropfen gelassen. Nach dreistündigem Erhitzen wurde die Reaktionsmasse in Eis gekühlt und mit Eiswasser verdünnt. Die ätherische Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser gewaschen, über Chlorcalcium

[1]) Claisen, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 3182 (1894)

Digitized by Google

getrocknet und der Rückstand nach Entfernung des Äthers im Vakuum über Ätzkali stehen gelassen. Das zurückbleibende Öl (102 g) wurde bald fest und betrug nach dem Abpressen auf Ton 57 g. Von der aus Alkohol umkrystallisierten reinen Substanz wurden 41 g erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 88°.

0,1682 g gaben 0,4260 CO_2 und 0,1556 H_2O.
0,2198 g „ 12,1 ccm Stickgas bei 20° und 760 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{23}O_2N$	Gef.
C	69,27	69,07
H	10,29	10,37
N	6,22	6,18

Der Körper bildet schöne weiße Nadeln. Er ist in Alkohol, Methylalkohol, Essigäther, Äther und Benzol leicht löslich, in Wasser und Petroläther schwer löslich.

Oxydation des Carbäthoxydihydrocarvylamins:

1-Methyl-2-carbäthoxamino-4-äthanoylcyclohexan, $C_6H_9\begin{cases}CH_3\\NH.CO_2C_2H_5\\CO.CH_3\end{cases}$.

40 g Carbäthoxydihydrocarvylamin, in 400 ccm Eisessig gelöst, wurden in einem etwa 10—12 prozentigen Ozonstrom der Ozonisierung zwecks völliger Oxydation unterworfen. Die farblose Flüssigkeit wurde alsdann im Vakuum bei einer Wasserbadtemperatur von 50° auf etwa ein Drittel eingedampft. Beim Verdünnen mit Wasser fiel ein weißer krystallinischer Niederschlag (16 g) aus. Die Mutterlauge wurde unter Eiskühlung mit Natronlauge neutralisiert. Dadurch wurden noch 9 g des Carbäthoxyderivats erhalten.

Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert schmilzt es bei 127°.

0,1568 g gaben 0,3635 CO_2 und 0,1320 H_2O.
0,1346 g „ 7,4 ccm Stickgas bei 20° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{21}O_3N$	Gef.
C	63,39	63,23
H	9,22	9,43
N	6,16	6,19

Digitized by Google

Die Substanz bildet schöne weiße Nadeln, die in Alkohol, Methylalkohol, Essigäther und Benzol leicht löslich sind. In Ligroin (Siedep. 100—130°) sind sie ziemlich und in Petroläther (Siedep. 40—70°) schwer löslich.

Nitrophenylhydrazon. Das p-Nitrophenylhydrazon wird mittelst p-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat in verdünnter methylalkoholischer Lösung leicht erhalten. Es krystallisiert aus Alkohol in feinen gelben Nadeln vom Schmelzp. 200°.

0,1940 g gaben 27,3 ccm Stickgas bei 22° und 752 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{26}O_4N_4$	Gef.
N	15,47	15,42

Semicarbazon. Bei dem Zusammenbringen des Ketons mit Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat bildet sich das Semicarbazon rasch. Dieser Körper krystallisiert aus verdünntem Methylalkohol in weißen Körnchen vom Schmelzp. 181°.

0,0940 g gaben 16,7 ccm Stickgas bei 21° und 752 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{24}O_3N_4$	Gef.
N	19,71	19,63

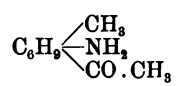
Oxim. Das Oxim wurde durch Zugeben von Hydroxylaminchlorhydrat in Methylalkohol zu einer methylalkoholischen Lösung des Ketons dargestellt. Beim Verdünnen mit Wasser fielen feine Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Schmelzp. 144 bis 145° anzeigten.

0,1339 g gaben 13,9 ccm Stickgas bei 19° und 752 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{22}O_3N_2$	Gef.
N	11,57	11,60

Spaltung des Carbäthoxyaminoketons.

1-Methyl-2-amino-4-äthanoylcyclohexan,



15 g des Carbäthoxyaminoketons wurden mit 45 ccm konz. Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 105°

Digitized by Google

3 Stunden lang erhitzt, wobei sich ein erheblicher Druck entwickelt. Die hellbraune Lösung wurde von einer kleinen Menge eines teerartigen Produktes abfiltriert und auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Es blieb ein hellbrauner Rückstand (11,7 g) zurück, der, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, schöne weiße Nadeln bildete, deren Schmelzpunkt unter Schäumen bei 183—185° lag.

0,3250 gaben 20,3 ccm Stickgas bei 18° und 765 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{18}ONCl$	Gef.
N	7,31	7,15

Das *Chlorhydrat* ist in Alkohol, Methylalkohol, Wasser leicht löslich. In Aceton, Äther, Essigester, Benzol und Ligroin ist es unlöslich.

Das Chlorhydrat des Aminoketons wurde in Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit der berechneten Menge Kaliumhydroxyd zersetzt. Die Lösung wurde sechsmal ausgeäthert, die ätherische Lösung über Kaliumhydroxyd getrocknet, der Äther verjagt und der Rückstand im Vakuum destilliert. Der Siedepunkt lag zunächst bei 110 bis 125° unter 13 mm Druck. Nochmals destilliert ging die ganze Menge zwischen 110—115° bei 11 mm Druck über. Bei einer dritten Destillation ging aber der Hauptteil bei 65—68° unter 11 mm Druck über. Es scheint daher eine Depolymerisation stattgefunden zu haben.

Die Fraktion 65—68° bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die aber schnell fest wird. Der Schmelzpunkt der erstarrten Substanz liegt dann bei 119—122°.

0,1246 g gaben 0,3167 CO_2 und 0,1240 H_2O.
0,1514 g „ 12,3 ccm Stickgas bei 23° und 770 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{17}ON$	Gef.
C	69,68	69,32
H	10,97	11,15
N	9,03	9,07

Zum Beweis der Konstitution des Aminoketons wurde die bei 65—68° siedende Flüssigkeit nach der

Digitized by Google

Schotten-Baumann-Methode benzoyliert. Dadurch entsteht ein Benzoylderivat, das mit dem durch direkte Oxydation des Benzoyldihydrocarvylamins erhaltenen vollkommen identisch ist. Die beiden Körper schmelzen bei 218° und der Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression. Der feste Körper lieferte dagegen unter denselben Bedingungen kein Benzoylderivat. Es ist daher höchst wahrscheinlich, daß er ein Polymeres ist.

Oxim. Das Oxim wurde aus dem Chlorhydrat in alkoholischer Lösung dargestellt. Die Lösung wurde über Nacht stehen gelassen und das Oxim durch Zusatz von Kaliumcarbonatlösung ausgefällt. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es feine weiße Nadeln, die bei 151° schmelzen.

0,1042 g gaben 15,3 ccm Stickgas bei 20° und 760 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{18}ON_2$	Gef.
N	16,47	16,49

Um die Eigenschaften dieses Körpers genauer zu studieren, wird die Arbeit mit größeren Materialmengen fortgesetzt.

Zusammenfassung:

Spaltung der Derivate des Aminoketons.

Derivat	*Verhalten gegen konz.* HCl.
Benzoyl . . .	Bei 120° unverändert, bei höherer Temperatur wird die Base zerstört.
Acetyl . . .	Unverändert bei 120°.
Formyl . . .	Verseift auf dem Wasserbad.
Semioxalyl . .	„ „ „ „
Carbäthoxyl .	Verseift bei 105°.

Obgleich die Formyl- und Semioxalylderivate sich am leichtesten spalten lassen, sind sie wegen ihrer geringen Ausbeute nicht so geeignet als das Carbäthoxyderivat, das leicht darstellbar ist und ohne Schwierigkeiten oxydiert und verseift werden kann.

Digitized by Google

Über Aldehyde der Pyridin- und Piperidinreihe;

von *Georg H. Lénárt.*

In einer kurzen Notiz[1]) habe ich bereits mitgeteilt, daß man aus α-Stilbazol leicht den *α-Pyridylaldehyd* erhalten kann. Ich schließe jetzt eine ausführliche Beschreibung dieses Körpers und seiner Derivate an.

Das zur Verwendung gelangte *α-Picolin* wurde von den Rütgerswerken Erkner bezogen und durch 5maliges Fraktionieren mit dem achtkugeligen „Birektifikator" gereinigt. Aus 6 kg Rohbase konnten etwa 1200 g zwischen 128—131° siedendes α-Picolin gewonnen werden.

Zur Darstellung des *α-Stilbazols*[2]) wurden frisch destillierter Benzaldehyd, Picolin und Chlorzink im Verhältnis von 3:2:1 im Autoklaven 24 Stunden lang auf 200° erhitzt. Der Druck steigt auf 5—6 Atm. Nach der angegebenen Zeit versetzt man den erkalteten, dickflüssigen, grünbraun gefärbten Inhalt mit Salzsäure. Aus dieser Lösung wird der im Überschuß verwandte Benzaldehyd mit Wasserdampf abgeblasen und mit Natronlauge übersättigt. Das α-Stilbazol scheidet sich hierbei als eine rotbraune, undurchsichtige Ölschicht ab. Aus der alkalischen Lösung entfernt man das unangegriffene Picolin durch Wasserdampf. Beim Abkühlen erstarrte das Stilbazol zu kleinen Körnern, welche mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet werden können. Die Ausbeute an diesem Rohprodukt beträgt 92—95 Proz. der Theorie.

Zum Zwecke der Reinigung ist es am besten, das Rohstilbazol im Vakuum zu destillieren. Siedep. 194°, 14 mm. Man erhält nach einmaliger Destillation ein schneeweißes Produkt, welches, aus verdünntem Alkohol ein- bis zweimal umkrystallisiert, den richtigen Schmelzpunkt von 91° anzeigt.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 808 (1914).

[2]) Baurath, Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 2719 (1887); **21**, 818 (1888). Ladenburg, ebenda **36**, 119 (1903).

Digitized by Google

α-Stilbazolozonid.

Diese Verbindung erhält man, wenn man 1 Tl. Stilbazol in 50 Tln. gut getrocknetem Tetrachlorkohlenstoff löst und in diese stark gekühlte Lösung 6—8prozentiges gewaschenes Ozon einleitet. Das Ozonid scheidet sich hierbei meistens als ein flockiger, voluminöser Niederschlag ab, der sich nur schwer vom Lösungsmittel trennen läßt, da er sich bald zersetzt. In einem Falle schied sich das Ozonid als ein feinkörniger, rein weißer Körper ab, der sich gut filtrieren ließ, auf dem Filter aber wieder verharzte. Seine Konstitution ergibt sich aus der Bildungsweise und aus der Spaltung des Ozonids durch verdünnte Salzsäure, wobei Benzoesäure, Benzaldehyd, Pyridylaldehyd und Picolinsäure nachgewiesen wurden.

α-Pyridylaldehyd.

Von den zahlreich versuchten und modifizierten Darstellungsweisen sei nur diejenige ausführlich mitgeteilt, welche sich am besten bewährt hat und nach welcher größere Mengen des Aldehyds dargestellt wurden.

α-Stilbazol wird in der 10fachen Menge konz. Salzsäure gelöst und unter Kühlung mit gewaschenem, schwachem (6—8 prozentigem) Ozon behandelt. Die Dauer der Ozonisation beträgt pro Gramm Stilbazol etwa 2 Stunden. Sobald Bromwasser nicht mehr entfärbt wird, ist die Reaktion zu Ende. Die erhaltene Lösung wird, um etwa vorhandenes Ozonid zu zersetzen, eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird im Vakuum bei 40—50° zur Trockne verdampft; der Benzaldehyd geht mit der Salzsäure über. Den Rückstand nimmt man in Wasser auf, übersättigt mit Kaliumcarbonatlösung und bläst den in Freiheit gesetzten α-Pyridylaldehyd mit Wasserdampf ab. Das Destillat versetzt man mit überschüssiger Salzsäure und dampft im Vakuum zur Krystallisation ein. Aus der Lösung des salzsauren Salzes wird der freie Aldehyd durch eine konz. Pottasche-

Digitized by Google

lösung abgeschieden, mit Äther aufgenommen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Die Ausbeute an rohem Aldehyd beträgt aus 100 g α-Stilbazol 20 g oder 31 Proz.

α-Pyridylaldehyd siedet konstant bei 62—63° unter 13—14 mm, bei 70—71° unter 16—17 mm und bei 181° bei 760 mm (Quecksilberfaden ganz in Dampf). Benzaldehyd siedet unter den gleichen Bedingungen bei 65,5° bzw. 180° unter 16—17 mm bzw. 760 mm. Der Pyridylaldehyd bildet eine wasserklare, stark lichtbrechende Flüssigkeit mit scharfem, stechendem, charakteristischem Geruch und brennend scharfem Geschmack. Er ist in Wasser, Alkohol, Äther und Essigäther leicht löslich. Die wäßrige Lösung reagiert alkalisch, reduziert Fehlingsche Lösung in der Wärme und ammoniakalische Silberlösung bei gewöhnlicher Temperatur. — Die analytischen Befunde wurden bereits publiziert, nicht aber die Refraktion und Dispersion.

$d\frac{18,5°}{4°} = 1,1255$; $n_D^{18,5°} = 1,53886$; $n_\alpha = 1,53284$; $n_\beta = 1,55396$; $n_\gamma = 1,56749$.

[γ Undeutlich wegen starker Absorption im Violett.]

		Ber.	Gef.
Mol.-Ref. :	MR_D	29,461	29,789
Mol.-Disp.:	$M_\beta - M_\alpha$	0,737	0,982
	$M_\gamma - M_\alpha$	1,179	1,595

Um einen Einblick in die Ozonspaltung zu gewinnen, wurden 20 g Stilbazol in der angegebenen Weise ozonisiert. Nach dem Zersetzen des etwa vorhanden Ozonids wurde die salzsaure Lösung mit Äther extrahiert. Benzoesäure und Benzaldehyd gingen in den Äther über; die Art ihrer Trennung ergibt sich von selbst. Zur Identifizierung wurde die Benzoesäure zweimal aus Wasser umkrystallisiert und schmolz dann richtig bei 121°. Die Gegenwart des Benzaldehyds konnte durch seinen Siedepunkt (178—180°) und durch den Schmelzpunkt seines Phenylhydrazons (152°) bewiesen werden.

Die salzsaure Lösung wurde nun wie angegeben auf Pyridylaldehyd verarbeitet. Aus der alkalischen

Digitized by Google

Lauge konnte die Picolinsäure durch das Kupfersalz nach den Angaben von Weidel[1]) und Pinner[2]) abgeschieden werden. Die freie Säure zeigt den Schmelzpunkt von 134° (statt 135°).

Es wurden somit alle vier theoretisch möglichen Spaltungsstücke nachgewiesen. Ihre Menge betrug im einzelnen:

1,9 g	Benzoesäure
5,9 g	Benzaldehyd
2,1 g	Pyridylaldehyd
6,3 g	Picolinsäure
2,6 g	Rückstand (Nebenprodukt)
18,8 g	

Nebenprodukt bei der Ozonisation des Stilbazols.

Wenn Stilbazol in konzentriert-salzsaurer Lösung fertig ozonisiert ist, so bemerkt man am Gefäßboden ein meist rot gefärbtes Öl, das im wesentlichen aus Benzaldehyd besteht. Am oberen Teil der Gefäßwand ist eine dicke, krystallinische Kruste von Benzoesäure ausgeschieden. Wird nun das ganze Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt, dann die Salzsäure und mit ihr der Benzaldehyd im Vakuum eingedampft, so bleibt ein fester Rückstand zurück, der aus den salzsauren Salzen des Pyridylaldehyds und der Picolinsäure, aus Benzoesäure und noch einem festen Körper besteht. Nimmt man den Rückstand im Wasser auf, so bleiben Benzoesäure und der letztgenannte Körper ungelöst, sie wurden filtriert und dann mit Äther behandelt, worin Benzoesäure sich löst, indes das Nebenprodukt ungelöst zurückbleibt.

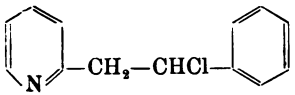
Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol lag sein Schmelzpunkt konstant bei 153—154°. Bei der näheren Untersuchung erwies sich die Verbindung als stickstoff- und halogenhaltig.

Die Analysen und die Molekulargewichtsbestimmung

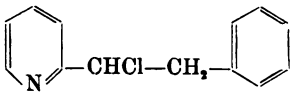
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **12**, 1993 (1879).
[2]) Ber d. d. chem. Ges. **33**, 1226 (1900).

Digitized by Google

sowie die Entstehungsweise machen die folgende Konstitution wahrscheinlich:



oder



.

Ihre Bildung aus Stilbazol bei den genannten Bedingungen ist ohne weiteres verständlich.

Das Hydrochlorid dieses Körpers entsteht in etwa 12—15 Proz. des angewandten Stilbazols. Er bildet farblose gelbe Prismen, die in Wasser, Äther löslich, in Alkohol, Benzol leicht löslich sind.

	Ber. für $C_{13}H_{12}NCl$, HCl	Gef.
C	61,4	62,00
H	5,1	5,3
N	5,5	6,1
Cl	28,0	28,3

0,2813 g in 21,89 Benzol 0,288° Erniedrigung.
0,4174 g „ 21,89 „ 0,418° „

	Ber. für $C_{13}H_{13}NCl_2$	Gef.
M	254	228 233

Pyridylaldehyd-Chlorhydrat.

Reiner Pyridylaldehyd wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, wobei sich die Mischung stark erhitzte. Die erhaltene wäßrige Lösung wurde bei Zimmertemperatur im Vakuum über Kaliumhydroxyd und Schwefelsäure eingedunstet. Nach einigen Tagen erstarrte der Rückstand zu einem strahlig krystallisierten Gebilde. Es ist in keiner Weise gelungen, das salzsaure Salz des Pyridylaldehyds durch Umkrystallisieren oder Umfällen zu reinigen. Zwecks Reinigung wurde deshalb die Masse mit Aceton, dem einige Tropfen Alkohol zugesetzt waren, ausgekocht. Dadurch gingen die Verunreinigungen in Lösung und es hinterblieben rein weiße prismatische Nadeln, die abgesaugt, mit Aceton und dann mit Äther gewaschen wurden. Der Schmelzpunkt lag unscharf zwischen 103—107°.

Das salzsaure Salz des α-Pyridylaldehyds ist in Wasser und Alkohol ungemein leicht löslich, in Äther,

Digitized by Google

Aceton, Benzol, Chloroform, Essigäther unlöslich. Das Salz enthält 1 Mol. Krystallwasser, wie aus der Analyse hervorgeht.

0,1321 g gaben 0,2140 CO_2 und 0,0620 H_2O.
0,1533 g „ 0,1377 AgCl.

	Ber. für $C_6H_5ON.HCl.H_2O$	Gef.
C	44,6	44,2
H	4,9	5,2
Cl	22,0	22,2

Pyridylaldehyd-Pikrat entsteht durch Vermischen absolut ätherischer Lösungen des Aldehyds und Pikrinsäure. Es bildet gelbe sternförmig gruppierte Nadeln, die sich am besten aus heißem Wasser umkrystallisieren lassen. Der Schmelzpunkt liegt bei 101—102° (unscharf).

Pyridylaldehyd und Natriumbisulfit. Wenn man den freien Aldehyd mit einer konz. Lösung von Natriumbisulfit versetzt, so erwärmt sich das Gemenge stark und scheidet beim Erkalten weiße glänzende feine Nadeln aus. Diese Verbindung ist jedoch nicht das erwartete Additionsprodukt des Natriumbisulfits an den Aldehyd, sondern wahrscheinlich das saure schwefligsaure Salz des Pyridylaldehyds. Es enthält kein Natrium, ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem mäßig löslich, in Alkohol unlöslich.

Die Verbindung sublimiert bei etwa 160°, ohne vorher zu schmelzen.

Die Bestimmung der schwefligen Säure durch Titration mit Jod und Thiosulfat scheint auf die Formel C_6H_5ON, $H_2SO_3.H_2O$ hinzudeuten.

0,1837 g verbrauchten 0,2266 Jod, während die Formel 0,2337 g Jod erfordert.

(Der geringe Mehrverbrauch an Jod erklärt sich dadurch, daß der Aldehyd zum kleinen Teil in die Säure übergeht.)

Pyridylaldehyd und Ammoniak,
$(N:C_5H_4.CH:NH)_3$.

Übergießt man den Aldehyd mit der vierfachen Menge konz. wäßrigen Ammoniaks, so färbt sich die

Digitized by Google

Mischung unter Selbsterwärmung gelb und scheidet nach einigem Stehen gelbe Krystalle aus. Schönere Krystalle erhält man, wenn man den Aldehyd in dem doppelten Volumen Äther löst, dann Ammoniak zufügt und über Nacht stehen läßt. Dieselben wurden filtriert, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen; es sind citronengelbe derbe Prismen, die in Wasser, kaltem Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Essigäther schwer löslich, in heißem Alkohol mäßig, in Chloroform und Bromoform schon in der Kälte sehr leicht löslich sind.

Beim längeren Kochen mit Wasser oder Alkohol zerfällt die Verbindung wieder in ihre Komponenten, läßt sich daher durch Umkrystallisieren nicht reinigen. Löst man sie dagegen in Chloroform, so läßt sie sich leicht in reinem Zustande mit absolutem Äther fällen. Auf diese Weise erhält man feine, schwach gelb gefärbte Nadeln, die scharf bei 126° unter Zersetzung schmelzen. Die Verbindung hat noch basische Eigenschaften, da sie in verdünnter Salz- oder Essigsäure leicht löslich ist. Durch Alkali läßt sie sich in Form voluminöser Flocken wieder ausfällen.

0,1292 g gaben 0,3240 CO_2 und 0,0687 H_2O.
0,1320 g „ 30,4 ccm Stickgas bei 18° und 752,6 mm Druck.
0,1121 g „ in 58,09 Bromoform 0,089° Erniedrigung.
0,1994 g „ „ 58,09 „ 0,160° „

	Ber. für $(C_6H_6N_2)_3$	Gef.	
C	67,9	68,4	—
H	5,7	5,9	—
N	26,4	26,3	—
M	318	312	309

Das Pyridyl-α-methanaloxim ist schon früher beschrieben worden, ebenso das *Pyridyl-α-methanalsemicarbazon.*

α-Pyridaldazin, $N{:}C_5H_4.CH{=}N{:}N{=}CH.C_5H_4{:}N$.

2,2 g Pyridylaldehyd und 0,5 g Hydrazinhydrat wurden vermischt. Die Flüssigkeit erwärmte sich stark und erstarrte bald zu einer gelben Krystallmasse.

Das so erhaltene Azin wurde zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, der Schmelzpunkt lag dann konstant

Digitized by Google

bei 149°. Das Pyridaldazin besteht aus gelben glänzenden Nadeln oder Prismen, die in heißem Wasser nur schwer, in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Chloroform, Essigäther leicht löslich sind. Beim Erwärmen wird die Verbindung mit Leichtigkeit von verdünnter Essigsäure aufgenommen; in verdünnter Salzsäure ist sie bereits in der Kälte leicht löslich. Die Eisessiglösung entfärbt kräftig Brom, wahrscheinlich unter Bildung eines dem Benzaldazintetrabromid analog zusammengesetzten Tetrabromids.

0,1116 g gaben 26,2 ccm Stickgas bei 20° und 758 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{10}N_4$	Gef.
N	26,7	26,8

α-Pyridalanilin, $N{:}C_5H_4CH{:}N.C_6H_5$.

Molekulare Mengen von Aldehyd und Anilin werden zusammengebracht. Die Flüssigkeit trübte sich infolge Wasserausscheidung; nach 15 Minuten langem Erhitzen auf 150° war die Reaktion beendet. Das entstandene Kondensationsprodukt wird in Äther aufgenommen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt ein dickes Öl, welches unter 13 mm Druck bei etwa 165° übergeht.

Das Pyridalanilin ist eine schwach-grünliche, fast farblose Flüssigkeit mit anilinartigem Geruch. Sie ist in Alkohol, Äther, Benzol leicht, in Wasser unlöslich. In Säuren, selbst in Essigsäure, ist die Base leicht löslich und wird durch Alkali anscheinend unverändert ölig gefällt.

0,1336 g gaben 17,8 ccm Stickgas bei 20° und 761 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{10}N_2$	Gef.
N	15,4	15,3

Ähnlich wie Benzalanilin vermag die Verbindung in Eisessiglösung Brom zu addieren. Bei Anwendung berechneter Mengen entsteht das Dibromid,

$$N{:}C_5H_4.CHBr—NBr.C_6H_5,$$

welches beim Verdünnen mit Wasser als ein weißer Niederschlag ausfällt. Unter dem Mikroskop erkennt man feine Nadeln.

Digitized by Google

Das Pyridyl-α-methanalphenylhydrazon wurde bereits beschrieben.

Pyridyl-α-methanal-p-nitrophenylhydrazon.

Diese Verbindung stellte ich für den Vergleich mit dem p-Nitrophenylhydrazon des β-Pyperidinaldehyds dar. Sie läßt sich am besten in salzsaurer Lösung gewinnen. Man verfährt wie folgt:

p-Nitrophenylhydrazin wird in heißer verdünnter Salzsäure gelöst und mit etwas weniger als der berechneten Menge Aldehyd, in möglichst wenig Salzsäure, versetzt. Nach kurzer Zeit entsteht eine orangerote mikrokrystallinische Fällung, die beim Erkalten nach einigen Stunden vollständig wird. Man erhält so das *salzsaure Salz* des Nitrophenylhydrazons in ziemlicher Reinheit. Das abgesogene, mit wenig verdünnter Salzsäure gewaschene Produkt schmilzt bei 273°. Das Salz ist in Wasser, Alkohol in der Siedehitze ziemlich leicht, in Äther unlöslich. Es bildet aus Alkohol, dem einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure zugesetzt waren, feine rotgelbe Nadeln, die etwa bei 260° sintern und bei 277° unter starker Zersetzung schmelzen.

0,2139 g gaben 0,1100 AgCl.

	Ber. für $C_{12}H_{10}O_2N_4.HCl$	Gef.
Cl	12,73	12,84

Das *freie Nitrophenylhydrazon* entsteht aus dem Chlorhydrat durch Zersetzung desselben mit heißer Kaliumcarbonatlösung. Das so gewonnene Rohprodukt bildet ein gelbes Pulver, das bei 228° sintert und bei 235° unscharf schmilzt. Es ist in Wasser unlöslich und wird in Salzsäure oder Essigsäure mit gelber Farbe aufgenommen. Beim Lösen in Alkohol oder Aceton tritt bei Gegenwart einer Spur Alkali eine tiefviolettrote Färbung auf. In Äther ist die Verbindung nicht löslich. Mit konz. Schwefelsäure übergossen giebt sie eine kirschrote Lösung, deren Farbe auf Zusatz von Eisenchlorid nicht vertieft wird und beim Verdünnen in Gelb umschlägt.

Digitized by Google

Addition von Jodmethyl: Pyridyl-α-methanal-jodmethylat.

Pyridylaldehyd wurde mit der berechneten Menge frisch über Silber destillierten Jodmethyls im Einschmelzrohr 12 Stunden auf 95° erhitzt. Die Bildung des Jodmethylats erfolgt unter diesen Umständen quantitativ. Beim Öffnen des Rohres war kein Druck zu bemerken. Das so gewonnene Produkt war durch ein wenig ausgeschiedenes Jod rotbraun gefärbt und wurde deshalb mit einigen Tropfen schwefliger Säure entfärbt.

Das Pyridylaldehydjodmethylat ist eine farblose Flüssigkeit, die in Wasser, Alkohol, Aceton, Eisessig leicht löslich, in Äther und Essigäther unlöslich ist.

Zur Charakterisierung des Jodmethylats wurde sein Phenylhydrazon dargestellt.

Pyridyl-α-methanal-jodmethylat-phenylhydrazon.

Diese Verbindung erhielten schon Kaufmann und Valette[1]), jedoch auf ganz anderem Wege.

Das Phenylhydrazon bildet sich beim Zusammenbringen des Jodmethylats mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung. Es fällt dann ein orangeroter krystallisierter Körper aus, der nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei 239—240° unter Zersetzung schmilzt.

Er krystallisiert mit 2 Molekülen Wasser in feinen Nadeln und ist in Alkohol, Aceton, Wasser leicht, in Äther unlöslich. Im Vakuum über Schwefelsäure verliert die Verbindung Wasser, und die orangegelben Krystalle zerfallen in ein rotes Pulver.

Dies Phenylhydrazon gibt die Bülowsche Reaktion. Die von Kaufmann und Valette gegebene Beschreibung kann ich in allen Punkten bestätigen, bis auf den Schmelzpunkt, den ich statt bei 244° bei 239—240° fand.

0,1803 g lufttr. Subst. gaben 0,1138 AgJ.

	Ber. für $C_{13}H_{13}N_3J, 2H_2O$	Gef.
J	33,85	34,12

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 56 (1913).

Digitized by Google

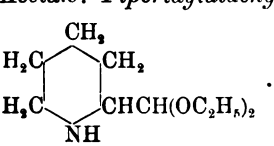
Pyridyl-α-methanal-diäthylacetal, $N{:}C_5H_4.CH(OC_2H_5)_2$.

30 g Pyridylaldehyd wurden in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung im Vakuum zur Trockne verdampft, der Rückstand in absolutem Alkohol aufgenommen und nochmals im Vakuum bis zur Sirupkonsistenz eingedunstet. Der Rückstand wurde in 180 g absolutem Alkohol gelöst und mit 15 g 40prozentiger absolut alkoholischer Salzsäure versetzt, so daß die Lösung im ganzen etwa 3% freie Säure enthielt. Sie wurde bei Zimmertemperatur 3 Tage sich selbst überlassen, dann wurde der Alkohol im Vakuum abdestilliert, der Rückstand erst mit verdünnter, dann mit konz. Pottaschelösung übersättigt. Dabei scheidet sich ein Öl aus, welches in Äther aufgenommen, über Kaliumcarbonat getrocknet, dann unter vermindertem Druck fraktioniert wird.

Pyridylaldehydacetal ist eine angenehm gewürzig riechende farblose Flüssigkeit, die in Wasser, Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform leicht löslich ist. Ihr Siedepunkt liegt unter 14 mm Druck bei 110—112°.

Da die Fraktionierung keine völlige Trennung des Acetals vom Aldehyd zuließ und auch mit Hilfe der Salze keine Methode für die Reinigung des Acetals gefunden wurde, so konnten bei der Analyse keine gutstimmenden Zahlen erhalten werden.

Reduktion des Acetals: *Piperidylaldehyd-diäthylacetal*,



5 g der Acetalfraktion 110—112° (14 mm) wurden in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst, auf dem Wasserbade unter Rückflußkülung zum Sieden erhitzt und rasch mit 15 g Natrium versetzt. Gegen Ende der Reaktion wurde absoluter Alkohol zugegeben. Nach dem Erkalten wird das entstandene Natriumalkoholat durch Wasser in

Digitized by Google

Lösung gebracht, der Alkohol im Vakuum abgedampft, wodurch dann ein auf der alkalischen Lauge schwimmendes Öl zurückbleibt. Letzteres wird mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der ölige Rückstand über Kaliumcarbonat getrocknet und im Vakuum fraktioniert.

Die Hauptmenge ging unter 14 mm Druck bei 95—105° über.

Das so gewonnene α-Piperidylaldehydacetal ist eine leicht bewegliche farblose Flüssigkeit mit aminartigem Geruch. Sie ist in Wasser und in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich. Die wäßrige Lösung reagiert stark alkalisch. Nach der Spaltung des Acetals mit rauchender Salzsäure reduziert der freie α-Piperidylaldehyd Fehlingsche Lösung.

p-Nitrophenylhydrazon des Piperidylaldehyd-chlorhydrats:
$HCl.HN:C_5H_9.CH:N.NH.C_6H_4NO_2$.

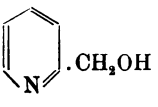
Piperidylaldehydacetal wurde tropfenweise unter Kühlung mit der doppelten Menge rauchender Salzsäure versetzt, und dann 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Die so erhaltene salzsaure Lösung des Piperidylaldehyds wird zu der berechneten Menge p-Nitrophenylhydrazins, in heißer verdünnter Salzsäure gelöst, gegeben. Es scheidet sich nach einigen Stunden beim Stehen in Eis ein feinkörniger ziegelroter Niederschlag aus; nach dem Lösen in möglichst wenig absolutem Alkohol fällt auf Zusatz von absolutem Äther das salzsaure Salz aus, welches so erhalten ein gelbes Pulver bildet. Es ist in Wasser und Alkohol löslich, in Äther unlöslich. Schmelzp. 228° unter starker Zersetzung.

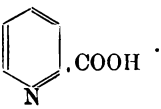
0,0916 g gaben 0,1685 CO_2 und 0,0522 H_2O.
0,0995 g „ 17,0 ccm Stickgas bei 21° und 764 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{16}O_2N_4.HCl$	Gef.
C	50,8	50,2
H	6,0	6,4
N	19,7	19.6

Digitized by Google

Oxydation und Reduktion des Pyridylaldehyds: α-Pyridylcarbinol und α-Pyridylcarbonsäure,





10 g Pyridylaldehyd wurden unter Kühlung und stetem Schütteln mit der gleichen Menge 50prozentiger Kalilauge tropfenweise versetzt. Unter starker Erwärmung trat die Reaktion ein. Das Gemisch erstarrte zu einem dicken Brei. Nun wurde über Nacht stehen gelassen, dann mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt und schließlich Kohlendioxyd bis zur Sättigung eingeleitet. Der freie Alkohol wurde in Äther aufgenommen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieb ein sehr dickflüssiges Öl, welches im Vakuum bei etwa 112—113° überging (16—17 mm).

Das *Pyridylcarbinol* ist eine wasserklare sirupöse Flüssigkeit von schwachem pyridinartigen Geruch. Es löst sich leicht in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Zur Charakterisierung wurden das Pikrat und das Chloroplatinat dargestellt und analysiert.

Pyridylcarbinol-pikrat. Dieses Salz erhält man, wenn man zu einer heißen konzentrierten alkoholischen Pikrinsäurelösung den freien Alkohol hinzufügt. Es scheidet sich dann das Pikrat in goldgelben glänzenden Krystallen aus. Das so erhaltene Salz wurde dreimal aus Alkohol umkrystallisiert. Es ist in kaltem Alkohol sehr schwer, in heißem leicht löslich. Schmelzp. 159°.

0,1279 g gaben 18,8 ccm Stickgas bei 16° und 753 mm Druck.

Ber. für $C_6H_7ON.C_6H_2(OH)(NO_2)_3$		Gef.
N	16,6	17,0

Pyridylcarbinol-chloroplatinat. Berechnete Mengen des Alkohols, in wenig Salzsäure gelöst, wurden mit der berechneten Menge 10prozentiger Platinchloridlösung versetzt. Die Lösung wurde im Vakuumexsiccator bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure und Kalium-

Digitized by Google

hydroxyd zur Trockne verdampft. Der krystallisierte Rückstand wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Das Salz besteht aus feinen, konzentrisch gruppierten rotgelben Nadeln, die bei 179° unter Zersetzung schmelzen; sie sind in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich.

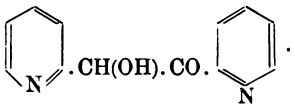
0,1237 g gaben 0,0383 Pt.

Ber. für $(C_6H_7ON.HCl)_2PtCl_4$		Gef.
Pt	31,08	30,94

Picolinsäure.

Die nach dem Ausäthern des Pyridylcarbinols zurückbleibende wäßrige Lösung enthält die bei der Reaktion als zweites Produkt entstandene Picolinsäure als Kaliumsalz gelöst. Die alkalische Lauge wurde mit Essigsäure neutralisiert, auf 70° erwärmt und die Picolinsäure mit einer kaltgesättigten Kupferacetatlösung als Kupfersalz gefällt, das abfiltriert und aus heißem Wasser umkrystallisiert wurde. Beim Erkalten scheiden sich die charakteristischen blauvioletten Nadeln des Picolats ab. Daraus wurde die Säure durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt, ihre von Schwefelkupfer filtrierte Lösung zur Krystallisation eingedampft und die Säure aus Benzol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag dann bei 135°.

α-Pyridoin (*α-Pyridoylpyridylcarbinol*),



2,2 g Pyridylaldehyd wurden mit 10 g Wasser verdünnt und mit einer Lösung von 0,2 g Cyankalium in 1 g Wasser versetzt. Das Gemisch erwärmte sich spontan und erstarrte zu einem intensiv gelb gefärbten Krystallbrei. Die Reaktion wurde durch halbstündiges Erhitzen zu Ende geführt.

Das entstandene Pyridoin wurde mehreremal aus Alkohol unter Zusatz von Blutkohle umkrystallisiert. Es resultierten zentimeterlange, feine, glänzende, gelbe Nadeln, die bei 156° schmolzen. Die Verbindung ist in

Digitized by Google

heißem Alkohol leicht löslich, in Aceton, Benzol, Chloroform, Essigäther schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht löslich. Mit verdünnter Salzsäure entsteht eine gelbe, mit verdünnter Essigsäure eine rote Lösung. In Wasser ist die Verbindung so gut wie unlöslich. Wie das Benzoin, so reduziert auch Pyridoin kräftig Fehlingsche Lösung.

Das Pyridoin enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom.

0,1240 g gaben 0,3068 CO_2 und 0,0574 H_2O.

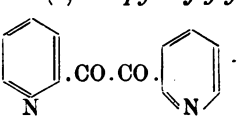
0,1166 „ „ 13,6 ccm Stickgas bei 20° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{10}O_2N_2$	Gef.
C	67,3	67,5
H	4,7	5,2
N	13,1	13,1

Mol. Bestimmung: 0,1257 g gaben in 21,764 g Benzol 0,149° Erniedrigung.

Ber. 214 Gef. 197

α-Pyridil (2,2-Dipyridylglyoxal),



2,2 g Pyridylaldehyd wurden zum Pyridoin kondensiert. Das erhaltene Produkt wurde mit Wasser und wenig Alkohol gewaschen, dann im Vakuum vollständig getrocknet. Die feste Masse wurde hierauf fein zerrieben und mit der fünffachen Menge konz. Salpetersäure übergossen. Es fand eine lebhafte Reaktion statt, die durch einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt wurde. Zum Teil schied sich das salpetersaure Pyridil in Form eines weißen krystallinischen Pulvers aus. Das Reaktionsgemisch wurde nun mit einer wäßrigen Pottaschelösung übersättigt. Dabei fiel das Dipyridylglyoxal als ein voluminöser Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Wasser und Alkohol gewaschen wurde. Das Rohprodukt war schwach braungelb gefärbt, seine Menge betrug 2 g.

Digitized by Google

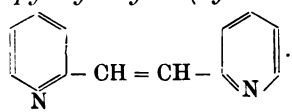
Beim Umkrystallisieren aus Alkohol konnten kleine Krystalle anscheinend des rhombischen Systems erhalten werden, die hell citronengelb gefärbt waren und bei 154 bis 155° schmolzen.

0,1226 g gaben 0,3063 CO_2 und 0,0443 H_2O.

0,1227 g „ 14,2 ccm Stickgas bei 17° und 750,5 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_8O_2N_2$	Gef.
C	67,9	68,1
H	3,8	4,0
N	13,2	13,2

α,α-Dipyridyläthylen (*Pyridostilben*),



2,0 g α-Pyridylaldehyd wurden mit 3,0 g α-Picolin und 2,0 g Chlorzink im Einschlußrohr 24 Stunden lang auf 200° erhitzt. (Das hier verwandte α-Picolin war nach dem Verfahren von Ladenburg über das Quecksilbersalz gereinigt.) Nach dem Erkalten war im Rohr kein Druck vorhanden. Sein flüssiger, braunschwarzer Inhalt wurde in verdünnter Salzsäure aufgenommen und nach dem Übersättigen mit Natronlauge zur Entfernung des unveränderten α-Picolins mit Wasserdampf behandelt. Es hinterblieb über der Lauge ein dunkles, fast schwarzes, harzartiges Öl, das in Chloroform aufgenommen und über geglühtem Natriumsulfat getrocknet wurde. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der pechartige Rückstand in einem weithalsigen Fraktionierkolben mit angeschmolzener Säbelvorlage im Vakuum destilliert. Bei etwa 200° unter 17 mm Druck ging ein hellgelbes Öl über, welches in der Vorlage alsbald krystallinisch erstarrte. Die Ausbeute an diesem Produkt betrug 62 Proz. der Theorie.

Aus Äther erhielt ich prächtige, farblose, stark glänzende Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 118—119° lag. Einige Krystalle waren mehrere Zentimeter lang.

Das Pyridostilben ist in Alkohol, Chloroform bereits

Digitized by Google

in der Kälte, in Äther in der Wärme leicht löslich, in Wasser dagegen unlöslich. Seiner basischen Natur zufolge löst es sich leicht in Salzsäure oder Eisessig.

0,1172 g gaben 15,3 ccm Stickgas bei 17° und 774 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{10}N_2$	Gef.
N	15,4	15,4

symm. α,α-Dipyridyläthylendibromid,

$NC_5H_4.CHBr.CHBr.C_5H_4N.$

Zu der Eisessiglösung von 0,2 g Dipyridyläthylen wurde die berechnete Menge Brom (0,17 g), gleichfalls in Eisessig gelöst, in kleinen Portionen und unter Kühlung zugefügt. Nach einigem Stehen hatten sich gelbschillernde Krystalle abgeschieden, wahrscheinlich die des Perbromids. Das Reaktionsgemisch wurde nach 24stündigem Stehen mit Kaliumcarbonat neutralisiert. Der abgeschiedene Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt.

Es resultierten kleine weiße Prismen, die in verdünnter Salzsäure und Chloroform schon bei gewöhnlicher Temperatur, in Alkohol, Benzol, Aceton, Eisessig beim Erwärmen leicht löslich, in siedendem Äther und in verdünnter Essigsäure mäßig, in Wasser unlöslich sind.

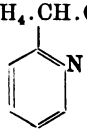
Der Schmelzpunkt lag nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 153—154°.

0,1220 g gaben 0,1355 AgBr.

	Ber. für $C_{12}H_{10}N_2Br_2$	Gef.
Br	46,74	47,27

Kondensation mit Dimethylanilin. p_2-Tetramethyldiaminodiphenyl-α-pyridylmethan,

$(CH_3)_2N.C_6H_4.CH.C_6H_4.N(CH_3)_2$



1 Tl. Pyridylaldehyd wurde mit $2^1/_2$ Tln. Dimethylanilin und 2 Tln. Chlorzink auf dem Wasserbade er-

Digitized by Google

wärmt. Die Reaktionsmasse färbt sich braun und wird dickflüssig. Nach häufigem Durchrühren ist die Reaktion in 4 Stunden beendet; es hat sich ein dicker brauner Sirup gebildet, der beim Erkalten erstarrt. Aus alkalischer Lösung wurde nun das unveränderte Dimethylanilin mit Wasserdampf abgetrieben, die Leukobase schied sich beim Erkalten teils in Form runder Bälle, teils als ein körniges Pulver aus. Sie wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, woraus sie sich in Gestalt farbloser, durchsichtiger, feiner Blättchen oder bräunlich gefärbter Krystalle ausschied. Schmelzp. 110°.

0,1235 g gaben 13,9 ccm Stickgas bei 18° und 751 mm Druck.

	Ber. für $C_{22}H_{25}N_3$	Gef.
N	12,7	12,8

Oxydation der Leukobase. Tetramethyldiaminodiphenyl-α-pyridylcarbinol.

0,3 g der eben beschriebenen Leukobase wurden in 1,8 ccm 18prozentiger Salzsäure gelöst und mit 50 ccm Wasser verdünnt. Zu der Lösung wurden 0,4 g Bleisuperoxyd, in 5 ccm Wasser aufgeschlemmt, in kleinen Portionen unter fortwährendem Umschwenken zugegeben. Hierbei nahm die Lösung augenblicklich eine intensive grüne Färbung an. Das Gemisch wurde noch 10 Minuten geschüttelt und dann filtriert.

Die Farbstofflösung wurde nun mit 0,7 g Chlorzink versetzt und das Chlorzinkdoppelsalz mit heiß gesättigter Kochsalzlösung gefällt; dabei fiel ein metallisch glänzender Niederschlag aus, der durch Absaugen von der Lösung getrennt wurde.

Bei der Untersuchung des Farbstoffes kam es im wesentlichen darauf an, denselben mit dem analog zusammengesetzten Kondensationsprodukt des Benzaldehyds zu vergleichen.

Es wurden daher 0,020 g beider Leukobasen in der berechneten Menge Salzsäure gelöst und mit Bleisuper-

Digitized by Google

oxyd zum Farbstoff oxydiert. Nach dem Filtrieren wurden beide soweit verdünnt, bis die Absorptionsstreifen am schärfsten zu sehen waren. Dies war der Fall bei einer Verdünnung von 1:25000 und 1 cm Schichtdicke. Dabei war bereits ein mit dem bloßen Auge deutlich sichtbarer Farbenunterschied zu bemerken, indem das Malachitgrün gelbstichiger, das Pyridingrün blaustichiger erscheint. Beide Lösungen wurden im Spektralapparat auf ihren Absorptionsbereich geprüft. Folgende beiden Kurven veranschaulichen diese Beobachtungen:

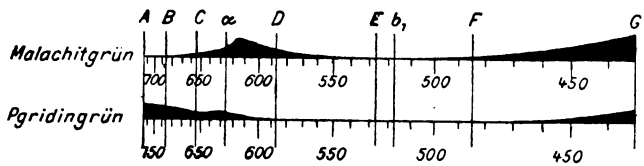


Fig. 3.

Wie daraus ersichtlich, zeigt das Malachitgrün eine starke Absorption im Rot, dessen Maximum bei $\lambda = 616$ liegt. Das Pyridingrün zeigt hingegen eine an dieser Stelle beginnende schwächere Absorption, welche kontinuierlich gegen das Ultrarote wächst. Dieses Band zeigt eine Abnahme der Intensität bei etwa $\lambda = 635$, wie aus der Figur deutlich zu ersehen. Im blauvioletten Teil des Spektrums zeigt Malachitgrün eine sehr unscharf, etwa bei $\lambda = 484$ beginnende Absorption, welche gegen Violett allmählich zunimmt. Pyridingrün zeigt ebenfalls eine Absorption im Blauvioletten, doch ist sie schwächer und beginnt etwa erst bei $\lambda = 450$.

Kondensation mit Cyclohexanon.

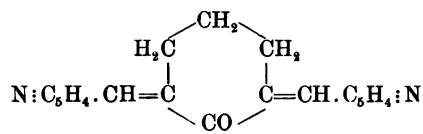
2 g Aldehyd wurden in 5 g Wasser gelöst, dann mit 0,70 g Cyclohexanon und 1 g 10prozentiger wäßriger Natronlauge versetzt. Die Michung erwärmte sich stark und ließ beim Schütteln ein Öl ausfallen, welches allmählich zu einem gelben Körper erstarrte. Nun wurde 24 Stunden lang stehen gelassen und vom ausgeschiedenen,

Digitized by Google

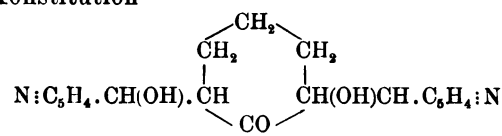
festen Körper abfiltriert. Dieser wurde in heißem Alkohol gelöst. Aus der noch warmen Lösung schieden sich feine, weiße Nadeln aus, die vom Lösungsmittel getrennt wurden (A).

Beim völligen Erkalten schieden sich aus dem Alkohol dagegen lange, gelbe Nadeln (B). — Der Körper A wurde zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen feinen weißen Nadeln sind in heißem Alkohol, verdünnter Salzsäure und Essigsäure leicht, in Äther, Aceton, Benzol, Chloroform, Essigester und Wasser fast unlöslich, Schmelzp. 193°. Der Körper B wurde ebenfalls mehrere Male aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Er bildet intensiv gelbe, feine, lange Nadeln und ist in Salzsäure, Essigsäure, aber auch in Äther, Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, Essigester, im Gegensatz zu der weißen Verbindung leicht löslich, in Wasser ist er gleichfalls unlöslich, Schmelzp. 127°.

Die Analysen machen für den gelben Körper (A) die Formel



wahrscheinlich, während dem weißen Körper (B) die folgende Konstitution



zukommen kann.

A. 0,1195 g gaben 0,3401 CO_2 und 0,0648 H_2O.
0,1082 g „ 9,9 ccm Stickgas bei 20° und 763 mm Druck.

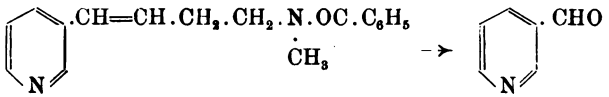
	Ber. für $C_{18}H_{16}ON_2$	Gef.
C	78,3	77,6
H	5,8	6,1
N	10,1	10,5

B. 0,1290 g gaben 0,3285 CO_2 und 0,0757 H_2O.
0,1188 g „ 8,9 ccm Stickgas bei 16° und 757 mm Druck.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{18}H_{20}O_3N_2$	Gef.
C	69,2	69,4
H	6,4	6,6
N	9,0	8,7

β-Pyridylaldehyd,



Das Benzoylmetanicotin wurde genau nach der von Löffler[1]) modifizierten Pinnerschen Vorschrift dargestellt. Die Ozonisation desselben, die Isolierung und Reinigung des Aldehyds geschieht in gleicher Weise, wie beim α-Aldehyd ausführlich beschrieben ist. Der einzige Unterschied der Gewinnungsweise besteht darin, daß das Benzoylmetanicotin nicht in konzentrierter, sondern in 15prozentiger, wäßriger Salzsäure gelöst wird. Ich erhielt beim ersten Versuch aus 30 g Ausgangsmaterial 3,0 g Aldehyd.

Der β-Pyridylaldehyd bildet eine bei 95–97° unter 15 mm Druck siedende, farblose Flüssigkeit. Sein Geruch ist chinolinartig, doch weniger stark als der des α-Aldehyds. In Wasser und organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung leicht löslich. Im allgemeinen zeigt sie mit dem α-Aldehyd die größte Ähnlichkeit.

Zur Charakterisierung wurde der Aldehyd in das Phenylhydrazon übergeführt.

Pyridyl-β-methanalphenylhydrazon.

Essigsaure Lösungen von Aldehyd und Phenylhydrazin geben nach dem Zusammengießen einen gelben, krystallisierten Niederschlag.

Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt die Verbindung bei 158°. Sie bildet feine, blaßgelbe Blättchen, die in Wasser unlöslich, in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Chloroform leicht löslich sind. In verdünnter Salzsäure löst sich das Phenylhydrazon mit intensiv

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

gelber Farbe auf, desgleichen in Eisessig. In konz. Schwefelsäure erhält man eine purpurrote Lösung, die auf Zusatz von Eisenchlorid eine schmutzig-grünliche Fällung gibt. Dieselbe geht beim Verdünnen mit Wasser mit brauner Farbe in Lösung.

0,1257 g gaben 0,3367 CO_2 und 0,0694 H_2O.
0,1200 g „ 22,7 ccm Stickgas bei 20° und 761mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{11}N_3$	Gef.
C	73,1	73,0
H	5,6	6,2
N	21,3	21,7

Versuch zur Darstellung des α-Pyridylaldehyds durch trockne Destillation von picolinsaurem und ameisensaurem Kalk.

Picolinsäure wurde nach der von Pinner verbesserten Weidelschen Methode durch Oxydation des α-Picolins mit Kaliumpermanganat erhalten. Die Säure wurde über das Kupfersalz gereinigt, mit Schwefelwasserstoff aus dem Salz in Freiheit gesetzt und mit Calciumcarbonat als Calciumsalz gefällt.

30 g picolinsaurer Kalk wurden mit 13 g Calciumformiat aus einer Retorte rasch destilliert. Das ölige Destillat wurde nun einer Fraktionierung unter vermindertem Druck unterworfen. Es konnten zwei Fraktionen erhalten werden. Die eine bestand im wesentlichen aus Pyridin, die andere aus einem dicken Öl, welches bei 145° (13 mm) überging.

Die Vermutung lag nahe, daß in dem hochsiedenden Anteil das bisher unbekannte Dipyridylketon,

$$N:C_5H_4 \cdot CO \cdot C_5H_4:N$$

zu suchen ist. Doch ist es nicht gelungen, ein p-Nitrophenylhydrazon desselben darzustellen.

Unter den genannten Bedingungen ist sicher kein α-Pyridylaldehyd entstanden.[1])

[1]) Vgl. Engler und Kiby, Ber. d. d. chem. Ges. 22, 599 (1889).

(Geschlossen am 27. Juli 1915.)

Digitized by Google

Über die Stickstoffverbindungen des Goldes;

von *Ernst Weitz.*

[Aus dem chemischen Institut der Universität Straßburg.]

Einleitung.

Die Einwirkung von Ammoniak auf eine Lösung von Goldchloridchlorwasserstoffsäure, $AuCl_4H$, verläuft ähnlich wie die auf Quecksilbersalze: Wie man hier sofort stickstoffhaltige Produkte — Präzipitat oder Salze der Millonschen Base — erhält, so entstehen dort amorphe Niederschläge, welche Gold und Stickstoff, sowie wechselnde Mengen von Chlor enthalten. Das wesentliche und einzige charakteristische Merkmal dieser, je nach den Bedingungen gelb bis bräunlich gefärbten Verbindungen, das schon sehr früh die Aufmerksamkeit auf sie gelenkt hat[1]), ist ihre ziemlich stark ausgeprägte Explosivität; daher ihre allgemeine Bezeichnung „*Knallgold*".

Die Neigung zur Bildung solcher explosiven Gold-Ammoniakverbindungen, in denen übrigens der Stickstoff, genau wie bei den analog entstehenden Quecksilberverbindungen, auffallend fest haftet, ist sehr groß, denn man erhält dieselben nicht nur durch Behandlung der Salze oder Oxyde (bzw. Hydroxyde) des Goldes mit *freiem* Ammoniak oder Ammoncarbonat, sondern auch durch Einwirkung von Ammon*salzen* starker Säuren auf Goldhydroxyd, unter Freisetzen der an das Ammoniak gebundenen Säure.[2])

Mit der eingehenderen (qualitativen) Untersuchung des Knallgolds haben sich u. a. Lavoisier, Scheele, Ber-

[1]) Bereits in den Schriften des Alchimisten Basilius Valentinus ist das Knallgold erwähnt.

[2]) Ebenso bilden sich auch „Salze der Millonschen Base" aus Quecksilberoxyd und Ammonsalzen.

Digitized by Google

zelius und besonders Bergmann[1]) vor etwa 100 Jahren beschäftigt.

Die erste quantitative Untersuchung (an getrockneten Substanzen) hat Dumas[2]) im Jahre 1840 ausgeführt: für das aus Goldchlorid mit Ammoniak entstehende, chlorhaltige Knallgold stellt er die Formel $4(AuN + NH_3) + 2(AuCl + 2NH_3) + 9H_2O$ auf, für ein anderes, aus Goldhydroxyd mit Ammoniak entstehendes, die wesentlich einfachere Formel $2(AuN.NH_3) + 3H_2O$.

Im Jahre 1886 hat dann Raschig[3]) eine Reihe von neuen Gold-Stickstoffpräparaten dargestellt, besonders aber auch die alten, von Dumas studierten Körper neu untersucht. Wegen der Explosivität getrockneter Produkte hat er allerdings meist die feuchten Präparate analysiert, so daß nur das Atomverhältnis von Gold, Stickstoff und event. Chlor festgestellt wurde. Für den Körper aus Goldhydroxyd und Ammoniak gibt Raschig ebenfalls das Verhältnis Au:N = 1:2 an und formuliert ihn — ohne Rücksicht auf die absolute Zusammensetzung — als *Goldamidin* $Au(:NH).NH_2$. Ein anderes, als einheitlich angesprochenes Produkt erhält Raschig durch Einwirkung von ungenügenden Mengen Ammoniak auf Goldchloridlösung: auf Grund des ungefähren Atomverhältnisses Au:N:Cl = 1:1:1 (gef. 0,91:1:0,99 und 0,88:1:1,04) wird ihm die Zusammensetzung und Konstitution eines *Goldimidchlorids* Au(:NH).Cl gegeben. Das gewöhnliche, aus Goldchlorid mit überschüssigem Ammoniak entstehende chlorhaltige Knallgold nun, das je nach der Darstellung wechselnde Mengen von Chlor enthält, faßt Raschig im Gegensatz zu Dumas (vgl. oben) auf als ein *Gemisch* von Goldamidin und von Goldimidchlorid, was mit seinen Analysendaten auch im Einklange steht.[4])

Nach Raschigs Ansicht erklären die in dem Imid-

[1]) Vgl. Gmelin-Kraut, 7. Aufl. Bd. V, 2, S. 264ff.
[2]) Ann. chim. phys. [2] **44**, 167ff. (1840).
[3]) Diese Annalen **235**, 341ff. (1886).
[4]) a. a. O.

Digitized by Google

chlorid und dem Amidin vorkommenden Au-N-Bindungen sowohl die Explosivität des Knallgolds als auch die große Haftfestigkeit des Stickstoffs, während die von den älteren Autoren mit Vorliebe erwogene Formulierung als Goldhydroxyd + Ammoniak in beiden Fällen versagen soll.[1]) Die neuen Formeln sind denn auch allgemein angenommen worden[2]), und die Frage nach der Konstitution des Knallgolds war damit erledigt. Dennoch mutet es fast merkwürdig an, daß in den letzten Jahrzehnten, in denen im Zusammenhang mit der Aufstellung der Koordinationslehre so überaus viele Metall-Ammoniakverbindungen studiert worden sind, das Knallgold und seine event. Beziehungen zu anderen Gold-Ammoniakverbindungen nie Gegenstand der Untersuchung gewesen ist.[3]) Diese Lücke auszufüllen und daran anschließend die alten Untersuchungen über Zusammensetzung und Konstitution des Knallgolds nachzuprüfen, ist das Ziel der vorliegenden Arbeit.

Inhaltsübersicht.

Zur bequemeren Orientierung sei eine kurze Zusammenstellung des Inhaltes der einzelnen Abschnitte des theoret. Teils vorangeschickt.

1. Das aus Goldchlorid durch überschüssiges Ammoniak gefällte *Chlorid-Knallgold* ist ein *Gemisch* von zwei

---

[1]) Das von Dumas angenommene einwertige Gold (vgl. die Formel) verdankt z. T. seine Entstehung einer nachträglichen Reduktion des Aurigoldes, hauptsächlich aber ist seine Aufnahme in die Knallgoldformel wohl dem Bedürfnis entsprungen, eine Erklärung für das Autreten einer unlöslichen Chlorverbindung zu geben.

[2]) Vgl. Gmelin-Kraut, a. a. O., und besonders Abeggs Handbuch II, 1, 822.

[3]) Auf eine kurze experimentelle Arbeit von J. Jacobsen [Compt. rend. **146**, 1214 (1908)], in der zwei neue Arten von Knallgold beschrieben werden, wird im Kapitel III D des exper. Teils noch zurückgekommen. — Vereinzelt beschriebene Ammoniak-Additionsprodukte von Salzen, besonders des einwertigen Golds (vgl. Handbücher), gehören nicht hierher.

Digitized by Google

Körpern, denen nach dem Trocknen die Zusammensetzung $Au_2O_3.3NH_3$, *Sesquiamminaurioxyd*, und $Cl(NH_2)Au.NH.Au(NH_2)Cl$, *Diamido-imido-diaurichlorid*, zukommt.

Aus stark salmiakhaltiger Lösung hingegen entsteht das einheitliche, nicht explosive *Diamidogoldchlorid* $(NH_2)_2AuCl$.

2. Durch Behandlung mit wäßrigem Ammoniak wird dem Chlorid-Knallgold und dem Diamidogoldchlorid Halogen entzogen unter Ausbildung bestimmter, näher untersuchter *Gleichgewichtszustände*; es entsteht schließlich das einheitliche *Sesquiamminaurihydroxyd* $2Au(OH)_3.3NH_3$, das beim scharfen Trocknen in das *Sesquiamminaurioxyd* $Au_2O_3.3NH_3$ übergeht. Durch Erhitzen mit Wasser wird aus dem Sesquiamminaurihydroxyd $2Au(OH)_3.3NH_3$ das explosivere *Monoamminaurioxyd* $Au_2O_3.2NH_3$ gewonnen, durch trockenes Erhitzen hingegen, unter Reduktion zu einwertigem Gold, das ebenfalls explosive *Diammin-triauro-oxyd* $\frac{3}{2}Au_2O.2NH_3$.

3. Die Einwirkung von Ammoniak auf Goldchloridlösung führt bei Gegenwart von viel Ammoniumnitrat zu dem *Tetramminaurinitrat* $[Au(NH_3)_4](NO_3)_3$, aus dem sich die Salze der anderen Sauerstoffsäuren erhalten lassen. Von dem Nitrat leiten sich *Doppelnitrate* $[Au(NH_3)_4](NO_3)_3.NO_3Me$ ab. Die Salzbildung mit zweiwertigen Säuren hat merkwürdige Komplikationen ergeben. Das Ammoniak ist in den Tetramminauriverbindungen sehr fest gebunden. Bei ihrer gewaltsamen Zersetzung entstehen nitrat-, sulfat- usw. -haltige Analoga des Chlorid-Knallgolds; das *Nitrat-Knallgold* z. B. ist ein Gemisch von Sesquiamminaurihydroxyd $2Au(OH)_3.3NH_3$ und dem Diamido-imido-diaurinitrat $(NO_3)(NH_2)Au.NH.Au(NH_2)(NO_3)$. Die Tetramminaurisalze der Halogenwasserstoffsäuren (außer Flußsäure) und ihrer Verwandten sind — wenigstens in Lösung — nicht existenzfähig, sondern zerfallen vollständig unter Bildung von halogenhaltigem Knallgold, d. h. Gemischen von Sesquiamminaurihydroxyd und Diamidoimidodiauriverbindung.

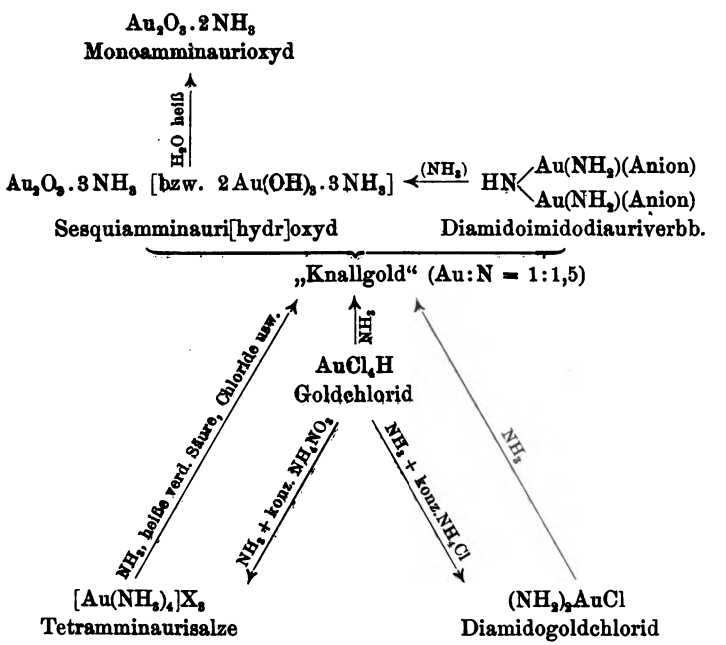
Digitized by Google

Dieser Zerfall wird erklärt durch die *Atomaffinität* des Goldes zu Halogen u. a. m., und im Anschluß daran wird auf den Begriff der Atomaffinität und deren Bedeutung für die Existenz der Komplexverbindungen etwas näher eingegangen.

4. Die *Konstitutionsformeln* der beschriebenen Verbindungen werden genauer diskutiert, und

5. es wird versucht, die Auffassung von der Konstitution der explosiven Gold-Stickstoffverbindungen zum Teil auf die *explosiven Stickstoffverbindungen der* anderen *Edelmetalle und des Quecksilbers* zu übertragen.

In dem folgenden Schema sind nur die wichtigsten Umsetzungen angeführt.



Digitized by Google

Theoretischer Teil.

I. Einwirkung von Ammoniak auf Goldchlorid.

Das Chlorid-Knallgold.

Das aus Goldchlorid mit Ammoniak gefällte Knallgold gibt beim Auswaschen mit Ammoniak oder Wasser langsam, aber ständig Chlor ab, ohne daß — in absehbarer Zeit — ein bestimmter Endpunkt erreicht wird. Die von den älteren Autoren analysierten „ausgewaschenen" Präparate waren also in Wirklichkeit bis zu einem willkürlichen Grade zersetzt.

Um daher die unveränderten, ersten Einwirkungsprodukte kennen zu lernen, wurde eine Goldlösung mit Ammoniak in bestimmten molekularen Verhältnissen versetzt und sodann aus der Zusammensetzung der überstehenden Lösung auf die relative Zusammensetzung des Niederschlags geschlossen. Das Verfahren ist, zum mindesten für die erste Orientierung, einwandfrei, denn das Knallgold ist zwar locker, jedoch durchaus nicht voluminös, reißt also nicht viel von den gelösten Stoffen mit.

Bereits die ersten Tropfen Ammoniak geben in dem Goldchlorid[1]) $AuCl_4H$ einen bleibenden Niederschlag[2]); zur vollständigen Fällung des Goldes sind 4 Mol. Ammoniak erforderlich. Der Niederschlag hat dann ungefähr die Zusammensetzung Au:N:Cl = 1:1:1, dürfte also etwa dem Raschigschen Imidchlorid Cl—Au=NH entsprechen. Mit 5 Mol. Ammoniak erhält man ein Knallgold, das weniger Chlor enthält, hingegen Gold und Stickstoff im Verhältnis 1:1,5. Steigert man die Ammoniakmenge noch weiter, so *bleibt das Verhältnis* Au:N =

---

[1]) Wenn nicht besonders bemerkt, ist im folgenden unter Goldchlorid immer $AuCl_4H$ verstanden.

[2]) Nur in ganz verdünnter Lösung entsteht zunächst $AuCl_4(NH_4)$, vgl. exp. Teil.

Digitized by Google

1:1,5 *bestehen*, nur der Chlorgehalt nimmt kontinuierlich ab, wie die Tabelle zeigt.

Angewandt Mol. NH_3 auf 1 Au	Im Niederschlag Au	N	Cl	Reaktion der Lösung
4	1,00	1,16	1,12	neutral
4	1,00	0,99	1,07	„
5	1,00	1,49	0,64	fast neutral
6	1,00	1,47	0,59	alkalisch
8	1,00	1,51	0,52	„
8	1,00	1,49	0,47	„

Diese Resultate lassen sich am einfachsten so deuten: das durch überschüssiges — 5 und mehr Mol. — Ammoniak aus Goldchlorid gefällte Knallgold ist, wie auch Raschig annimmt, ein *wechselndes Gemisch* von zwei Körpern. Beide Bestandteile haben aber den *gleichen Stickstoffgehalt* Au:N = 1:1,5; der eine enthält außerdem noch Chlor.

Der chlorfreie Anteil hat sich, wie weiter unten gezeigt wird, auf umständliche Weise auch rein darstellen lassen. Er besitzt die Zusammensetzung $2Au(OH)_3 . 3NH_3$, *Sesquiamminaurihydroxyd*, bzw. in scharf getrocknetem Zustande $Au_2O_3 . 3NH_3$, *Sesquiamminaurioxyd.* Für den chlorhaltigen Anteil (in scharf getrocknetem Zustande) ergibt sich dann, als Differenz von der Bruttozusammensetzung des Gemisches (vgl. exper. Teil), die Formel $Cl(NH_2)Au.NH.Au(NH_2)Cl$, *Diamidoimidodiaurichlorid.* Das „*Chlorid-Knallgold*" ist also ein Gemisch von Sesquiammin-auri(hydr)oxyd und Diamidoimidodiaurichlorid.

Ähnliche Gemische mit dem gleichen Stickstoffgehalt (Au:N = 1:1,5), in denen statt des Chlors andere Säurereste, wie Br, NO_3, $^1/_2\ SO_4$ usw. stehn, sind später auf anderem Wege erhalten worden. Es wird für sie *der Sammelname Knallgold* beibehalten, und die einzelnen Produkte als Bromid-, Nitrat- usw. -Knallgold unterschieden.

Digitized by Google

Setzt man dem Goldchlorid vor der Fällung Salmiak zu, so erhält man zunächst gleichfalls Gemische, welche jedoch mit steigendem Salmiakzusatz immer chlorhaltiger und allmählich auch stickstoffreicher werden und weniger explosiv sind. Arbeitet man schließlich in vollständig mit Salmiak gesättigten Lösungen und mit ganz konz. Ammoniak, so fällt ein einheitlicher Körper, das

Diamidogoldchlorid, $(NH_2)_2AuCl$.

Es bildet ein dichtes, lebhaft gelbrotes Pulver[1]) und wurde zur Analyse nicht gewaschen, weil dabei schon Zersetzung eintrat, sondern nur durch schnelles und scharfes Abpressen isoliert. Die Bestimmung an vier verschiedenen — lufttrockenen — Präparaten ergab die Atomverhältnisse:

Au	Cl	N
1,00	2,18	1,17
1,00	2,19	1,19
1,00	2,14	1,16
1,00	2,15	1,13

Aus diesen Werten folgt zunächst die Einheitlichkeit der Verbindung und ihre relative Zusammensetzung Au:N:Cl = 1:2:1; der — jedesmal gleich große — Überschuß von Chlor und Stickstoff über die ganzen Zahlen 1 und 2 rührt von etwas anhaftendem Salmiak her, wie es durch die Art der Isolierung bedingt ist.

Nach dem scharfen Trocknen ist das Produkt sauerstoffrei und hat (nach Abzug des Salmiakgehaltes) die absolute Zusammensetzung eines Diamidogoldchlorids $Au(NH_2)_2Cl$. In lufttrocknem Zustande enthält es 1 Mol. Wasser und kann — auf Grund späterer Erörterungen — als Komplexverbindung $AuOCl.(NH_3)_2$ aufgefaßt werden.

Das Diamidogoldchlorid kann, seinem höheren Stickstoffgehalt (2:1 anstatt 1,5:1) entsprechend, *kein* Bestandteil des Knallgolds sein, es unterscheidet sich von diesem

[1]) Auch die oben erwähnten, aus weniger konz. Lösung gefällten Produkte haben ähnliches Aussehen.

Digitized by Google

auch dadurch, daß es *nicht explosiv* ist. Beim Erhitzen verpufft es nur schwach. Wäscht man es aber mit Wasser aus, so verliert es nicht nur den ihm anhaftenden Salmiak, sondern zersetzt sich schon etwas weiter und wird schwach explosiv (vgl. experim. Teil).

II. Einwirkung von Ammoniak auf die chlorhaltigen Gold-Stickstoffverbindungen.

Sesquiamminaurioxyd, $Au_2O_3.3NH_3$.

Der Weg[1], zu einer einheitlichen chlorfreien Gold-Stickstoffverbindung zu gelangen, war vorgezeichnet durch die alten Beobachtungen beim „Auswaschen" des (chlorhaltigen) Knallgoldes mit Wasser oder Ammoniak. Nach Berzelius[2]) soll es dabei gelingen, schließlich ein chlorfreies Produkt zu erhalten, was den späteren Autoren auf diesem Wege nie mehr glücken wollte. Tatsächlich nun gibt jedes Chlorid-Knallgold bei der Behandlung mit verdünntem Ammoniak (bis auf weiteres immer 1-normal) unter allen Umständen Chlor ab; nachdem aber die Lösung einen bestimmten Chlorgehalt angenommen hat, kommt (nach etwa 1—2 Tagen) die *Reaktion zum Stillstand.* Erst wenn jetzt die alte chlorhaltige Flüssigkeit durch neue chlorfreie ersetzt wird, wird wieder Chlor abgegeben und so fort. Wenn schließlich — nach vielen Operationen — kein Chlor mehr abgegeben wird, dann ist auch der — im Aussehen übrigens unveränderte — Niederschlag wirklich chlorfrei.

Das neue Produkt ist recht explosiv[3]); in frisch lufttrocknem Zustande verknallt es zwar noch nicht durch bloße Reibung, ist also noch relativ harmlos, nach dem scharfen Trocknen (bei 105—110° oder im Vakuum über

---

[1]) Das scheinbar einfachste Verfahren, Einwirkung von Ammoniak auf Goldhydroxyd, erwies sich als ungeeignet (s. unten).

[2]) Zitiert nach Raschig, diese Annalen 235, 362 (1886).

[3]) Die Beobachtung, daß chlorärmeres Knallgold heftiger explodiert als das chlorreichere, ist alt.

Digitized by Google

P_2O_5) hingegen explodiert es schon beim schwachen Reiben oder Druck mit einem Spatel sehr heftig. Durch Beimischen von geeigneten festen Substanzen als Verdünnungsmittel (s. experim. Teil) ließ sich jedoch auch die Handhabung (besonders die Analyse) solcher Präparate gefahrlos gestalten.

Die Verbindung hat in scharf getrocknetem Zustande die Zusammensetzung und, wie später auseinandergesetzt wird, auch die Konstitution $Au_2O_3.3NH_3$, *Sesquiammin-aurioxyd.* Die nur lufttrocknen Präparate enthalten in der Regel 3 Mol. Wasser mehr und sind entsprechend als *Sesquiamminaurihydroxyd*, $2Au(OH)_3.3NH_3$, aufzufassen.

Diammin-triauro-oxyd, $\frac{3}{2}Au_2O.2NH_3$.

Durch energischeres Trocknen, etwa bei höherer Temperatur, läßt sich aus dem Körper $Au_2O_3.3NH_3$ kein wasserärmeres Produkt, etwa gar das wasserfreie Imid $Au_2(NH)_3$ darstellen, sondern schon bei 115—120° tritt unter teilweiser Oxydation des stickstoffhaltigen Teils (Bildung von Wasser und Stickstoff) Reduktion zu einwertigem Gold[1]) ein; die neue, sehr explosive, schwarze Auroverbindung hat die Zusammensetzung $\frac{3}{2}Au_2O.2NH_3$, ist also Diammintriaurooxyd oder ein Isomeres).

Erhitzt man dies Produkt noch höher, so geht allmählich immer mehr Stickstoff, zum Teil als Ammoniak, fort, und die dunkel gefärbten Produkte enthalten metallisches Gold, das schließlich allein übrig bleibt, wie schon vor langer Zeit Bergmann gefunden hat.

Gleichgewicht bei der Chlorabgabe.

Außer diesem präparativen Erfolg versprach aber das systematische Studium der Chlorabgabe des Knallgolds noch ein weiteres Resultat. Nach den Unter-

[1]) Die Wertigkeit (Oxydationsstufe) ergibt sich aus dem Verhalten gegen warme verdünnte Salzsäure; die sämtlichen Auri-Stickstoffverbindungen lösen sich darin glatt auf zu Aurichlorid $AuCl_4H$), die Auroverbindungen hingegen zerfallen in Aurichlorid + metallisches Gold: $3AuCl \rightarrow AuCl_3 + 2Au$.

Digitized by Google

suchungen von Kohlschütter und seinen Mitarbeitern[1]) und von Strömholm[2]) existiert zwischen schmelzbarem Präzipitat, unschmelzbarem Präzipitat und dem Chlorid der Millonschen Base die folgende Reihe von umkehrbaren Reaktionen:

$$Hg(NH_3)_2Cl_2 \xleftarrow{(H_2O)} HgCl(NH_2) + NH_4Cl$$

$$2HgCl(NH_2) \xleftarrow{(H_2O)} Hg_2ONH_2Cl + NH_4Cl$$

Durch Anwendung der Phasenregel hatten sich die Existenzgebiete der einheitlichen Verbindungen bestimmen und außerdem feststellen lassen, daß nur die genannten drei Produkte bei der Reaktion auftreten.

Beim Gold bestand allerdings von vornherein der Unterschied, daß es sich hier nur um Abgabe von Chlor (-Ion) anstatt von Chlorammon handelte. Die nächstliegende Annahme war die, daß sich die Reaktion abspielt:

$$\text{Chlorid-Knallgold} + NH_4OH \rightleftarrows \text{Cl-freies Produkt} + NH_4Cl.^3)$$

Da die in Frage kommenden Goldverbindungen unlöslich sind und das Ammoniak in großem Überschuß war, seine Konzentration (wie auch die von Hydroxyd) also konstant, so blieb als einzige Variable die Chlorkonzentration der Lösung. Es mußte demnach eine konstante „Zersetzungskonzentration" des Chlors bestehen, solange zwei Bodenkörper da waren; war hingegen der Bodenkörper einheitlich, so mußte in dem betreffenden Existenzgebiet die Konzentration des Chlors sich umgekehrt proportional der Verdünnung halten.

Das Ergebnis der mit einem großen Aufwand von Zeit und Arbeit ausgeführten Versuche war, daß in dem ganzen untersuchten Gebiet keiner dieser beiden Zustände eintrat; *die Chlorkonzentration sank ständig, aber langsamer als der Verdünnung entsprach.*

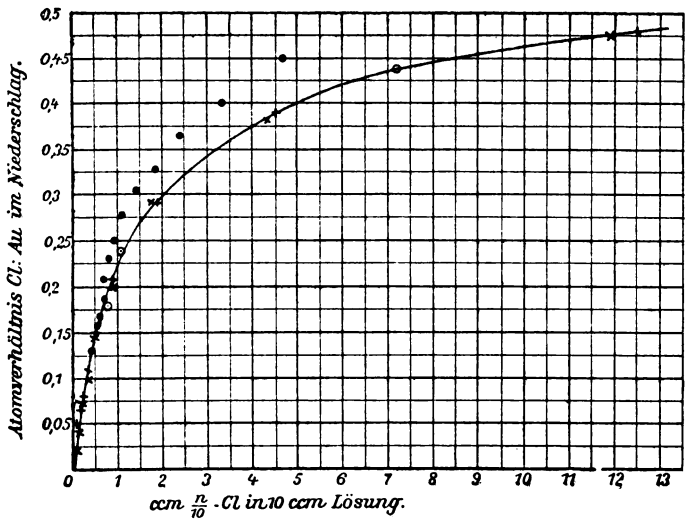
[1]) Vgl. die Dissertationen von A. Plenkers, Straßburg 1906, und von E. Belenky, Bern 1911.

[2]) Zeitschr. anorg. Chem. 57, 72 (1908).

[3]) Etwaige Beteiligung von Wassermolekülen ist in der Gleichung vernachlässigt.

Digitized by Google

Eine übersichtliche Anordnung der erhaltenen quantitativen Daten ergibt sich, wenn man in einem Koordinatensystem die Chlorkonzentration der Lösung als Abszisse, den Chlorgehalt (Atome Chlor pro 1 Atom Gold) des damit im Gleichgewicht befindlichen Knallgolds als zugehörige Ordinate aufträgt. Die einer einzelnen Versuchsreihe entsprechenden Punkte liegen durchweg auf einer gut ausgebildeten Kurve. Konstruiert man diese Kurven für die verschiedenen Versuchsreihen, so decken sie sich vorzüglich (vgl. die Figur)[1]), d. h.: *Der Chlorgehalt des Knallgolds ist bestimmt durch den Chlorgehalt der damit im Gleichgewicht befindlichen Lösung.*



Die Kurve läßt sich anscheinend nicht durch einen einfachen mathematischen Ausdruck wiedergeben; und selbst der anfängliche, nahezu parabolische Verlauf[2]) ist chemisch nicht zu deuten.

[1]) Die gleichartig gezeichneten Punkte entsprechen jedesmal einer Versuchsreihe, die Punkte ⊙ stammen von einzelnen Versuchen. Von den abweichenden Werten ... wird noch die Rede sein.

[2]) Entsprechend der Gleichung $\frac{\text{Konz. d. Lösung}}{(\text{Gehalt d. Niederschl.})^2} = \text{Konst.}$

Digitized by Google

Man könnte vielleicht versucht sein, in der Kurve eine sogenannte „Absorptionskurve" zu sehen. Eine bloße „mechanische" Absorption von *Chlorammonium* ist jedoch sicher ausgeschlossen, da der Stickstoffgehalt des Niederschlags immer derselbe ist. Auch andere, später anzuführende Tatsachen sprechen gegen eine solche Auffassung.

Sehr unerwartet war hingegen eine weitere Feststellung: Gemäß der allgemein üblichen kinetischen Auffassung des Gleichgewichtszustandes mußte ein chlorarmes Knallgold oder das Sesquiamminaurihydroxyd selber auch *umgekehrt* durch Einwirkung von Chlorammonium in verdünnt ammoniakalischer Lösung — worin alle diese Versuche angestellt sind — wieder Chlor aufnehmen bis zu dem durch die Kurve bestimmten Wert. Das war aber nicht der Fall, die Chloraufnahme war in absehbarer Zeit sehr gering, weit entfernt von der erwarteten.

Dieser negative Befund spricht aber nicht unbedingt gegen die Annahme eines Gleichgewichtszustandes, denn man kennt ähnliche Fälle bei sehr gut definierten, anerkannten Gleichgewichten, gerade auch heterogenen.[1]) Da außerdem an dem Bestehen des charakteristischen *Endzustands* nicht gezweifelt werden kann, eine andere „Erklärung" aber nicht möglich ist, so soll die Bezeichnung *Gleichgewicht* beibehalten werden.

Schließlich kann man sich ja damit helfen, daß man die Erscheinungen in das Gebiet der „festen Lösungen' verweist, wo die gewöhnlichen Reaktionsgleichungen versagen.

[1]) Die Zersetzung des hydratischen Calciumsilicats durch Wasser führt z. B. zu einem ganz scharfen Endzustand: „Konz. $Ca(OH)_2$ = Konst." von der Seite des Silicats her, und dennoch ist die Reaktion praktisch nicht umkehrbar: die gebildete Kieselsäure und Calciumhydroxyd wirken nicht oder nur äußerst träge aufeinander ein. Der Grund dafür liegt jedenfalls in der sehr geringen Löslichkeit der Kieselsäure. Aus *Le Chatelier*, La silice et les silicates, Paris 1913.

Digitized by Google

Eine *Steigerung der Ammoniakkonzentration* von 1 n auf 10—15 n hat keinen Einfluß: zwei im übrigen ganz gleich durchgeführte Versuche mit 1 n- und mit 15 n-Ammoniak zeigten genau denselben Verlauf der Chlorabgabe.

Unter der bloßen *Einwirkung von Wasser* hingegen, oder von Ammoniak unterhalb einer bestimmten Konzentration (etwa $^1/_4$ n) geht die *Abgabe des Chlors* aus dem Knallgold äußerst träg und *nicht so weit* wie in stärkerem Ammoniak. Das folgt schon aus den ersten Versuchen der Einwirkung von wechselnden Ammoniakmengen (5—8 Mol.) auf Goldchloridlösung, welche zu dem Ergebnis geführt hatten: „mit zunehmender Menge von Ammoniak nimmt der Chlorgehalt immer mehr ab". Dies gilt also nur mit der Einschränkung: „bis der (durch die Kurve ausgedrückte) *Grenzwert* erreicht ist". Bei 8 Mol. ist das schon ziemlich der Fall, wie sich leicht ausrechnen läßt.

Umgekehrt *nimmt* das Sesquiamminaurihydroxyd $2\,Au(OH)_3.3\,NH_3$ *aus wäßriger* (ammoniakfreier) Salmiak*lösung* ganz beträchtliche Mengen *Chlor auf*, unter Hinterlassung von Ammoniak. Dies wäre also die Umkehrung der oben erörterten Chlorabgabe — allerdings unter anderen Bedingungen. Das Freiwerden von Ammoniak ist wieder ein Beweis gegen die Annahme einer Absorption.

Monoamminaurioxyd, $Au_2O_3.2\,NH_3$.

Bei der Einwirkung von kaltem Wasser gibt das fertige chlorhaltige Knallgold Chlorammonium *und* freies Ammoniak ab, und es entsteht schließlich ein äußerst unangenehmes kolloidales Produkt von immer noch sehr erheblichem Chlorgehalt. Behandelt man hingegen ein frisch gefälltes Knallgold bei anfänglichem Ammoniaküberschuß auf dem siedendem Wasserbad mit oft erneuertem *heißen Wasser* so lange, bis kein Chlor mehr in Lösung nachweisbar ist (nach etwa 20- bis 30stündiger Behandlung ist das schon erreicht), so erhält man ein

Digitized by Google

ziemlich mißfarbig bräunlichgelbes, aber einheitliches, chlorfreies Produkt, das zum Unterschied von den anderen Präparaten bereits in lufttrocknem Zustand durch gelinde Reibung explodiert, und dessen Handhabung, speziell Analyse, daher wieder besondere Vorsichtsmaßregeln erforderte. Vgl. experim. Teil. Es hat in scharf getrocknetem Zustande die Zusammensetzung $Au_2O_3.2NH_3$, Monoamminaurioxyd. Dasselbe Produkt entsteht auch aus dem Sesquiamminaurihydroxyd $2Au(OH)_3.3NH_3$ durch fortgesetzte Behandlung mit heißem Wasser.

Zersetzung des Diamidogoldchlorids durch Ammoniak und durch Wasser.

Das *Diamidogoldchlorid* $Au(NH_2)_2Cl$ verhält sich gegen *Ammoniaklösung* ähnlich wie das chlorhaltige Knallgold; es verliert (Ammoniak und) Chlor, wieder unter Herstellung eines Gleichgewichtszustandes, und schließlich erhält man wie früher das Sesquiamminaurihydroxyd $2Au(OH)_3.3NH_3$. Dasselbe hat aber die lebhaft rotgelbe Farbe und den kompakt körnigen Zustand seiner Muttersubstanz behalten. Die Gleichgewichtswerte bei der Chlorabgabe lagen bei der einen Versuchsreihe anfangs nicht ganz auf der Kurve, sondern der Niederschlag enthielt (obwohl viel grobkörniger wie gewöhnliches Knallgold, also wieder unmöglich eine „Absorption") zunächst etwas mehr Chlor, später (nach längerer Zwischenpause) deckten sich dann die Werte vollkommen mit der Kurve.[1]) Dies kommt jedenfalls daher, daß das dichtere Material erheblich schwerer angreifbar ist als das äußerst feinpulvrige Knallgold. Ein anderes Präparat, bei dem die Einstellungszeiten etwas länger genommen wurden, gab sogleich die erwarteten Werte.

Auch durch — sehr langwierige — *Behandlung mit Wasser* (erst kaltem, dann heißem) läßt sich dem Diamidogoldchlorid schließlich alles Chlor entziehen. Die Einheit-

[1]) Die Werte sind in der Figur (S. 128) mit . bezeichnet.

Digitized by Google

lichkeit des dabei entstehenden sehr explosiven Produktes ist zweifelhaft.

III. Die Tetramminaurisalze, $[Au(NH_3)_4]X_3$.

Darstellung.

Eine ganz andere Art von Gold-Stickstoffverbindungen, die jedoch in enger Beziehung zu den bisher betrachteten Körpern stehen, erhält man durch Einwirkung von Ammoniak auf Goldchlorid in viel Ammonnitrat haltender Lösung: Es fällt kein Knallgold, sondern in farblosen Nadeln krystallisiert ein Körper von der Zusammensetzung $[Au(NH_3)_4](NO_3)_3$ eines *Tetramminaurinitrats*[1]) aus. Durch doppelte Umsetzung lassen sich daraus andere schwerlösliche Salze des Kations $[Au(NH_3)_4]$ erhalten, das Phosphat, Jodat, Oxalatnitrat u. a. m. Das *Ammoniak* ist in diesen Verbindungen *sehr fest* gebunden, wie man es nur noch bei den beständigsten, klassischen Metall-Ammoniakverbindungen, etwa den Hexammin-kobaltisalzen, kennt: Sie widerstehen sogar konzentrierten Säuren derart, daß z. B. durch Abdunsten des Nitrats mit Überchlorsäure über Natronkalk das (leichtlösliche) Perchlorat, mit konz. Schwefelsäure ein kompliziertes saures Sulfat darzustellen war. Durch Umsetzung des Perchlorats mit Kaliumsalzen können andere leicht lösliche Salze erhalten werden, z. B. das Chlorat. In festem Zustande sind die Salze, abgesehen von einer geringen Violettfärbung durch Reduktion am Lichte, unbegrenzt haltbar, wenigstens war das Nitrat nach 4jährigem Stehen so gut wie unverändert.[2])

Umwandlungen.

Das Tetramminaurihydroxyd ist eine starke Base, denn die Salze mit den stärksten Säuren, Salpeter- und Überchlorsäure, reagieren vollständig neutral. Die Isolierung der Base selbst war nicht möglich, sie ist aber

[1]) Bzw. eine Doppelverbindung mit Ammonnitrat, vgl. unten.

[2]) Nur das Phosphat zeigte Neigung, etwas Ammoniak zu verlieren.

Digitized by Google

jedenfalls leicht löslich, denn das Nitrat löst sich in Alkalien oder Ammoniak bedeutend leichter auf als in Wasser, und aus dieser, anfangs farblosen, bald aber gelb werdenden Lösung kann durch schnellen Zusatz von Salpetersäure wieder das Nitrat gefällt werden. Bleibt die alkalische Lösung hingegen einige Zeit (in der Kälte) stehen, so scheidet sich aus der nunmehr intensiv braungelben Flüssigkeit ein gelber explosiver Niederschlag aus. Überhaupt bewirken schon geringe Mengen von Basen — mit der Zeit schon das Alkali des Glases — den Zerfall des sonst so beständigen Tetramminkomplexes, und zwar wirkt Alkali viel schneller als Ammoniak. Durch mäßig langes Erhitzen wird auch die wäßrige Lösung der Salze oder (bedeutend langsamer) ihre Lösung in verdünnten Sauerstoffsäuren zersetzt, gleichfalls unter Bildung eines gelben explosiven Niederschlags.

Die durch Ammoniak und die durch Erhitzen der sauren Lösung[1]) gefällten Produkte haben beide das Atomverhältnis Au:N = 1:1,5, sie enthalten außerdem wechselnde Mengen von Salpetersäure, bzw. der anderen vorhandenen Säure, und entsprechen vollständig dem Chlorid-Knallgold. Das aus dem Tetramminnitrat erhaltene *Nitrat-Knallgold* z. B. ist (scharf getrocknet) ein Gemisch von Sesquiamminaurioxyd $Au_2O_3.3NH_3$ und Diamidoimidodiaurinitrat $NO_3(NH_2)Au.NH.Au(NH_2)NO_3$. Durch fortgesetzte Behandlung mit Ammoniak erhält man aus dem Nitrat-Knallgold genau wie aus dem Chlorid-Knallgold schließlich das reine Sesquiamminaurihydroxyd.

Das durch Ätzalkali und das durch Erhitzen der wäßrigen Lösung gebildete Produkt hingegen enthält *weniger Stickstoff* (z. B. Au:N = 1:1,3) und ist ausgezeichnet durch *größere Explosivität*; es ist ein Gemisch der beiden oben genannten Verbindungen mit dem Monoamminaurioxyd $Au_2O_3.2NH_3$.

[1]) Bei zu langem Erhitzen mit Säuren entstehen stickstoffärmere Produkte. Vgl. die Einwirkung von Säuren auf die Sesquiamminverbindungen in Abschn. IV des theor. Teils.

Digitized by Google

Doppelnitrate.

Die Lösung des Nitrats gibt mit den Lösungen der Nitrate von Kalium, Natrium und Ammonium schwer lösliche, krystallisierte, ebenfalls farblose Fällungen von Doppelkomplexen $[Au(NH_3)_4](NO_3)_3$, NO_3Me. Dieselben zerfallen schon mit kaltem Wasser sehr leicht wieder in ihre Komponenten. Daher wird bei der Isolierung des Nitrats (vgl. oben) statt der primär ausfallenden Ammonnitrat-Doppelverbindung nur das einfache Salz erhalten. Mit den Nitraten der zweiwertigen Metalle bilden sich ganz allgemein derartige Doppelkomplexe nicht, sondern es fällt nur das einfache Nitrat aus.

Salze zweibasischer Säuren.

Bei dem Versuch, das *Oxalat* und das *Sulfat* darzustellen, wurden recht verwickelte Verhältnisse angetroffen. Durch Fällung von Tetramminnitrat bzw. -perchlorat mit Alkalioxalat entstand nur das schwerlösliche Oxalat-Nitrat $[R](COO)_2(NO_3)$[1]), bzw. Oxalat-Perchlorat $[R](COO)_2(ClO_4)$, und einen ähnlich, aber anscheinend nicht einheitlich zusammengesetzten Körper lieferte die Fällung des Chlorats. Das normale Oxalat $[R]_2(COO.COO)_3$ ließ sich überhaupt bisher nicht erhalten. Ebensowenig das normale Sulfat $[R]_2(SO_4)_3$: die Behandlung des Tetramminnitrats mit 3 Äqu. Schwefelsäure (über Natronkalk) ergab nur Sulfat-Nitrate, bei kurzer Einwirkung das leicht lösliche, einfache Salz $[R](SO_4)(NO_3)$, bei längerer das kompliziert zusammengesetzte, aber einheitliche Produkt $[R]_4(SO_4)_5(NO_3)_2$; mit einem großen Überschuß von Schwefelsäure hingegen entstand, über eine sehr schwefelsäurereiche, zersetzliche Verbindung — wahrscheinlich $[R](SO_4)_4H_5$ — hinweg, ein kompliziertes saures Sulfat $[R]_3(SO_4)_4(SO_4H)$. Aus dem Perchlorat wiederum wurden zwei Sulfat-Perchlorate erhalten, das einfache Salz $[R](SO_4)(ClO_4)$ und

[1]) R bedeutet im folgenden immer das Radikal $Au(NH_3)_4$.

Digitized by Google

daraus durch Zersetzung mit Wasser das Produkt $[R]_3(SO_4)_4(ClO_4)$. Einzelheiten im experim. Teil.

Auffällig ist die allen diesen Sulfaten (außer dem einfachen Sulfat-Nitrat) eigene Schwerlöslichkeit, die man nur ungern als eine Eigenschaft des — unbekannten — normalen Sulfats an sich auffassen wird: denn die mäßig konzentrierten Lösungen der Tetramminsalze geben mit Schwefelsäure oder Sulfaten keine Niederschläge. Die geringe Löslichkeit ist darum wohl auf Rechnung des großen Moleküls zu setzen; dann bleibt jedoch die Frage offen, warum gerade das Sulfat zu solch großen Molekülanhäufungen Veranlassung gibt.

Die bisherigen Erfahrungen beim Sulfat und beim Oxalat erwecken ganz den Eindruck, als ob die Bildung (bzw. Existenz) der in bezug auf den Tetramminrest bimolekularen Verbindungen vom Typus $\overset{III}{[R]_2}(\overset{II}{X})_3$ eine unwahrscheinliche (bzw. ungünstige) räumliche Konstellation verlange: es bilden sich entweder nur die monomolekularen Salze, oder die Moleküle vereinigen sich sogleich zu „ungeschickt" großen Aggregaten. (Die Molekulargewichte liegen z. T. weit über 1000.) Die genauere Untersuchung dieser Verhältnisse dürfte vielleicht interessante Einblicke in den Zusammenhang zwischen Molekulargröße und Löslichkeit verschaffen. Bekanntlich unterscheiden ja Abegg und Bodländer in ihrer klassischen Abhandlung „Die Elektroaffinität, ein neues Prinzip der chemischen Systematik"[1]) zwei Arten von unlöslichen Salzen, solche, die auf Grund der geringen Ionisation unlöslich sind, und solche, bei denen dies sekundär ist, bedingt durch den individuellen Charakter des Bodenkörpers (a. a. O. S. 463).

Durch Umsetzung mit Kaliumchromat entstand glatt das normale *Chromat* $[R]_2(CrO_4)_3$; es ist sehr schwer löslich. Andere Salze mit zweibasischen Säuren sind noch nicht dargestellt; mit Sulfit und Thiosulfat tritt Zersetzung ein (vgl. später), auch das leichtlösliche Car-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 20, 453 ff. (1899).

Digitized by Google

bonat verändert sich ziemlich schnell (s. o.), das ebenfalls lösliche, beständige Dithionat ist noch nicht aus der Lösung isoliert worden.

Verhalten der Tetramminaurisalze gegen Halogenide u. dgl.

Versetzt man die farblose Lösung des Tetramminnitrats mit einer Chlorid-Lösung (z. B. KCl), so tritt sofort Gelbfärbung ein, und sehr bald fällt ein gelber, explosiver Niederschlag. Derselbe enthält wechselnde Mengen von Chlor und Salpetersäure, aber wieder *Au:N = 1:1,5*, ist also ein Gemisch von Sesquiamminaurihydroxyd $2Au(OH)_3.3NH_3$ und Diamidoimidodiauri-chlorid und -nitrat $X(NH_2)Au.NH.Au(NH_2)X$. Er ist demnach als *Chorid-Nitrat-Knallgold* zu bezeichnen. Bereits bei Zugabe von 1 Mol. Chlorkalium ist die Fällung des Goldes quantitativ. Mit zunehmender Menge desselben sinkt der NO_3-Gehalt bis auf Null, und der Gehalt an Chlor steigt. In Berührung mit 1 n-Salmiaklösung enthält das gebildete Knallgold 1 Atom Chlor auf 1 Atom Gold, hat also die Zusammensetzung Au:N:Cl = 1,0:1,5:1,0; dies Produkt war kaum mehr explosiv; bei längerer Einwirkung von *konz.* Salmiaklösung nahm es weiter Ammoniak (aber kein Chlor mehr) auf, so daß es schließlich beinahe die Zusammensetzung Au:N:Cl = 1:2:1 des Diamidogoldchlorids erreichte. Die relative Zusammensetzung[1]) der mit bestimmten Mengen von Chlorkalium bzw. Chlorammonium unter übereinstimmenden Bedingungen erhaltenen Niederschläge ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt (Atomverhältnis).

Die Werte wurden, um die Veränderungen beim etwaigen „Auswaschen" zu vermeiden, wie früher aus dem Gehalt der überstehenden Lösung berechnet.

Merkwürdigerweise erfolgt die Zersetzung des Tetramminkomplexes durch (ziemlich verdünnte) *freie Salz-*

[1]) Die Werte für Stickstoff sind durchgängig etwas zu hoch, weil etwas Ammoniak „absorbiert" wird. Nach dem Trocknen der Niederschläge ist N:Au tatsächlich = 1,5.

Digitized by Google

Angewandt Mol. Chlorid	Im Niederschlag			
	Au	NH_3	Cl	NO_3
1 KCl	10	15,8	2,6	—
1 „	10	15,75	2,75	2,25
2 „	10	15,6	3,5	1,75
2 „	10	15,5	3,75	2,1
3 „	10	15,65	4,5	0,5
5 „	10	15,9	5,5	0
8 „	10	16,3	—	—
8 „	10	16,15	5,5	0
12 „	10	16,3	6,2	0
2 NH_4Cl	10	14,9	3,55	3,0
4 „	10	15,2	4,7	1,5
6 „	10	15,25	5,55	1,25
20 „ (Lösung 1 n)	10	16	10	0

säure bedeutend *langsamer* als durch Chloride, die Gelbfärbung (mit genügend Salzsäure entsteht direkt Goldchlorid) bleibt ziemlich lange aus, so daß man aus den schwerlöslichen Salzen mit Salzsäure noch glatt farblose unveränderte Tetramminsalz-Lösungen erhält. Demnach muß das aus neutraler Lösung gleichzeitig freiwerdende *Ammoniak* den Zerfall *beschleunigen.* Umgekehrt *verzögert* auch zugesetztes Ammoniak merklich die Zersetzung des Chlorids. Dieser scheinbare Widerspruch ist so zu erklären, daß Ammoniak in sehr geringer Konzentration nach dem Massenwirkungsgesetz wesentlich als dissoziiertes Ammoniumhydroxyd, d. h. als Base wirkt, in größerer hingegen als NH_3 und dann natürlich schützend, d. h. der Verdrängung von Ammoniak entgegenwirkend.

Wie Chloride, so wirken auch Bromide, Jodide, Cyanide, Rhodanide unter Bildung von brom-, jod- usw. -haltigem Knallgold, und zwar enthält unter gleichen Bindungen das *Bromid-Nitrat-Knallgold* mehr Halogen als das Chlorid-Nitrat-Knallgold, das *Jodid-Knallgold* enthält am meisten. Letzteres ist zum Unterschied von allen anderen auf diesem Wege dargestellten Produkten (welche gelb bis braun sind) schwarz gefärbt — aber nicht etwa

Digitized by Google

von freiem Jod! — und enthält weniger als $1^1/_2$ Stickstoff auf 1 Gold. Mit Fluorkalium tritt keine Fällung oder Veränderung ein. Mit Natriumazid entsteht ein sehr explosives *Azid-Knallgold*, der Azidrest verhält sich also ganz wie ein Halogen. Auch *Thiosulfat* und *Sulfit* (nicht aber Dithionat) geben knallgoldartige gelbbraune Fällungen, dieselben *lösen sich im Überschuß des Reagens wieder auf*, und in der schließlich farblosen, bzw. hellgelben Lösung sind komplexe Anionen[1]) enthalten. Ebenso lösen sich die mit Jod-, Cyan- und Rhodankalium erhaltenen Niederschläge im Überschuß des Fällungsmittels — wenn diese nicht zu verdünnt sind — wieder auf unter Bildung der bekannten komplexen Anionen. Die Löslichkeit von Knallgold in Cyankalium ist schon lange bekannt. Wie gefunden wurde, löst sich dasselbe auch in Rhodanammonium und in Jodkalium, in letzterem allerdings langsam.

Auch durch Chlorid kann man Knallgold allmählich in Lösung bringen unter Bildung von Goldchloridchlorammonium, indem man es auf dem Wasserbad längere Zeit mit Salmiaklösung in offenem Gefäß erwärmt, so daß Ammoniak entweichen kann. Wenn man weiterhin in Betracht zieht, daß durch Zusatz von viel Ammonnitrat und Einleiten von Ammoniak jedes Knallgold unter Bildung bzw. Abscheidung von Tetramminaurisalz wieder in Lösung geht, so hat man eine zusammenhängende Reihe der umkehrbaren Reaktionen:

$$[AuCl_4]NH_4 \rightleftarrows \text{Knallgold} \rightleftarrows [Au(NH_3)_4](NO_3)_3.$$

Rein äußerlich zunächst, ohne Rücksicht auf die Art der Bindung des Ammoniaks oder Stickstoffs im Knallgold, bedeutet der merkwürdige Zerfall der Tetramminaurisalze durch Halogenide usw. den *Übergang eines höheren Komplextypus in einen niedrigeren.* Für den Verlauf solcher, nach dem allgemeinen Schema

$$[MeA_m]X_p \rightleftarrows [MeA_{m-n}X_n]X_{p-n} + n\,A$$

[1]) Durch Alkohol kann aus der Thiosulfat-Lösung das Natrium-Aurothiosulfat gefällt werden in farblosen Nadeln.

Digitized by Google

sich abspielenden Vorgänge ist außer der Konzentration der angelagerten Moleküle A[1]) auch die Konzentration[2]) sowie die Natur des Anions X von großer Bedeutung.

Einfluß der Natur des Anions auf die Beständigkeit der Komplexsalze; Atomaffinität.

In ihrer bereits zitierten Abhandlung[3]) stellen Abegg und Bodländer die Theorie auf, daß bei gleichbleibendem Zentralatom Me (und darum handelt es sich ja hier immer) die Beständigkeit eines Komplexsalzes abhängt von der sogenannten *Elektroaffinität*[4]) oder *Haftfestigkeit* des Anions, „das stärkere Anion veranlaßt das Metall zu weitergehender Ionenbildung und erhöht so dessen Ammoniak-Additionsbedürfnis" (a. a. O. S. 483). Im allgemeinen hat sich diese Theorie als recht nützlich erwiesen (sie erklärt auch z. B. im vorliegenden Falle die relative Zersetzlichkeit des Tetramminauriphosphats); es sind aber, und zwar bisher besonders beim Kupfer und beim Quecksilber, Verhältnisse angetroffen worden, wo sie vollständig versagt.[5])

Abegg und Bodländer gingen bei ihren Ausführungen von der Ansicht aus, daß „für die Existenz der anorganischen Verbindungen nicht so sehr die

---

[1]) Dabei ist speziell beim Ammoniak noch zwischen der Wirkung von NH_3 und von NH_4OH zu unterscheiden. Letzteres wirkt anscheinend immer dem höheren Komplex entgegen. Genaueres scheint darüber aber noch nicht bekannt zu sein.

[2]) Indem sie die Konzentration des undissoziierten Anteils regelt, welcher sich — wie man wohl annehmen darf — allein an der Reaktion beteiligt. Vgl. Kohlschütter, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1153 (1904); Kohlschütter und Brittlebank, diese Annalen **349**, 260 (1906).

[3]) Zeitschr. anorg. Chem. **20**, 453 ff. (1899).

[4]) D. h. die Affinität zur elektrischen Ladung, zum Elektron, welche angenähert durch die Zersetzungsspannung gemessen werden kann (a. a. O., S. 454, 456).

[5]) Vgl. Kohlschütter, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1156 (1904); diese Annalen **349**, 253 (1906); ferner A. Plenkers, Zur Kenntnis der komplexen Quecksilberverbindungen, Diss. Straßburg 1906.

Digitized by Google

Affinität der Atome zueinander, als vielmehr diejenige der Atome oder Gruppen zur elektrischen Ladung ausschlaggebende Bedeutung besitzt" (a. a. O. S. 454).

Danach besagt also z. B. der Ausdruck, das Chlorkalium ist sehr „beständig", gar nicht, daß zwischen Chlor- und Kaliumatom eine besonders feste Bindung besteht, sondern er ist nur eine Umschreibung für die Tatsache, daß man eine große Energiemenge zuführen muß, um die Verbindung wieder in die Elemente zu zerlegen, d. h. elektrochemisch gesprochen: das K- und das Cl-Ion zu entladen. Die gegenseitige Verknüpfung der Komponenten, auch in dem beständigsten Salze, kann dabei beliebig schwach sein, und so wird es verständlich, daß ihre *räumliche Trennung* — nämlich bei der *Ionisation — ohne wesentlichen Energieaufwand* erfolgt.

Wenn hingegen einzelne Salze, wie z. B. die Halogenide, das Cyanid und die Säureamidverbindungen des Quecksilbers, eine außergewöhnlich geringe, d. h. *quantitativ anomale Ionisation* (I) aufweisen, so ist die Annahme berechtigt, daß hier eine besondere Affinität der Atome *zueinander* im Spiele ist, welche deren *räumliche Trennung erschwert.* [Welche nähere Vorstellung man sich davon macht, ist zunächst ganz einerlei, vgl. Note 3) auf S. 141.] Ley, welcher diese Verhältnisse, gerade beim Quecksilber, zuerst eingehend untersucht hat, führte dafür den Namen *Atom-* bzw. *Radikalaffinität*[1]) ein. Dieselbe ist nicht *einem* Elemente eigen (wie etwa die Elektroaffinität *einem* Ion), sondern nur der *Kombination zweier* Elemente, z. B. von Quecksilber mit Halogen oder Kohlenstoff oder Stickstoff. Dahin gehören auch die vom Ptatinchlorid $PtCl_4$ und vom Goldchlorid $AuCl_3$ sich ableitenden komplexen Säuren $[PtCl_4(OH)_2]H_2$ und $[AuCl_3(OH)]H$, bei denen gleichfalls zwischen dem Metall

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **30**, 200 (s. dort auch die Bezeichnung *Pseudosalz*), 226 (1899); **42**, 690 (1903); Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1357 (1899); **35**, 1311 (1902).

Digitized by Google

und dem Chlor keine Ionisation eintritt: *qualitativ anomale Ionisation* (II).

Die so charakterisierte Atomaffinität zweier Elemente kann sich auch noch auf andere Weise[1]) äußern: nämlich in einer ausgesprochen großen *Tendenz zur Bildung von komplexen Anionen*, wie $(HgJ_4)''$, $(PtCl_6)''$, $(AuCl_4)'$, oder zur Autokomplex-Bildung[2]), wie sie beim Cadmiumjodid und bei den Kupferhalogeniden nachgewiesen ist; außerdem im Auftreten schwerlöslicher Salze, soweit man dasselbe — mit Abegg und Bodländer — ansehen muß als eine Folge von geringer Ionisation; hierher passen z. B. die Halogenide und das Cyanid des Silbers, die sich in Halogenid- bzw. Cyanidlösungen wieder mehr oder weniger leicht auflösen unter Bildung von komplexen Anionen.

Da nun nach Werner bei der Bildung der „Einlagerungs"-Komplexe

$$MeX_p + m\,A \rightarrow [MeA_m]X_p,$$

wo also m gleich der „Koordinationszahl" ist, das Anion X von dem Zentralatom Me losgetrennt werden muß in die „zweite Sphäre", so ist es natürlich, daß eine große Atomaffinität zwischen Me und X die *Bildung von komplexen Kationen erschwert.*[3]) In solchen Fällen wird also die Tendenz eines Salzes zur Bildung von komplexen Anionen gerade entgegengesetzt sein derjenigen zur Bildung von komplexen Kationen.[4])

So ist es denn auch Kohlschütter und seinen Mitarbeitern (a. a. O.) gelungen, auffällige Unterschiede in

---

[1]) S. auch Abeggs Handbuch II, 2, 552.

[2]) In beiden Fällen handelt es sich also um „Anlagerungs"-komplexe.

[3]) Nach Werner ist die Ionisation der Salze bereits durch die Bildung von Hydratkomplexen bedingt, d. h. anomale Ionisation (s. o.) und Widerstand gegen die Bildung von Einlagerungskomplexen sind im Grunde genommen identische Erscheinungen.

[4]) Anmerk. bei der Korrektur: Vgl. Ephraim, Ber. d. d. chem. Ges. **48**, 624 (1915).

Digitized by Google

der Existenzfähigkeit verschiedener Komplexverbindungen des Kupfers und des Quecksilbers durch die Atomaffinität dieser Metalle zu Halogen und Schwefel aufs beste zu erklären.

Wenn dennoch die Atomaffinität bisher in der Komplexchemie[1]) nicht recht heimisch geworden ist, so rührt dies besonders daher, daß sie noch als eine schlecht charakterisierte Größe gilt.[2]) Im allgemeinen ist man nämlich geneigt, die Atomaffinität zweier Elemente in Zusammenhang zu bringen mit der Wärme, die bei ihrer Vereinigung entbunden wird; dieser Zusammenhang besteht auch tatsächlich, nur hat es sehr oft an einer sachgemäßen Auslegung der thermischen Daten gefehlt. Sagen doch selbst Abbeg und Bodländer in ihrer schon mehrfach erwähnten Abhandlung das eine Mal, die Bildungswärme der Verbindungen ist kein Maß für die Affinität der Atome, da sie „nicht additiv" ist (S. 455), um kurz darauf (S. 459) die Bildungswärme der festen Salze für ein, wenn auch nicht genaues, Maß der „Festigkeit der Atombindung" anzusprechen.

[1]) Ephraim hat bei seinen Untersuchungen „Über die Natur der Nebenvalenzen" auch den Einfluß des Anions auf die Beständigkeit komplexer Kationen näher studiert [vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 3103 (1913) und Zeitschr. physik. Chem. **81**, 523ff. (1913)], jedoch nur *quantitative* Unterschiede in der Haftfestigkeit des Ammoniaks bei den verschiedenen Salzen desselben Metalls gefunden, und bei den gleichnamigen Salzen verschiedener Metalle ziemlich konstante Verhältnisse (*Moduln*) der Zersetzungstemperaturen; eine Ausnahme machten nur Zn und Cu [a. a. O. S. 526]. Die niedrigen Additionsprodukte erweisen sich als nicht vergleichbar mit den höheren [a. a. O. S. 528; s. a. Biltz, Zeitschr. anorg. Chem. **89**, 139 (1914)]. Es scheint, daß die mit Hilfe des Dissoziationsdrucks definierte *Beständigkeit* der Komplexverbindungen etwas anderes ist als ihre *Existenzfähigkeit in wäßriger Lösung*, welche die Grundlage der Erörterungen in der vorliegenden Abhandlung bildet. Die im Gange befindliche Untersuchung des Einwirkungsproduktes von Ammoniak auf wasserfreies Goldchlorid wird vielleicht darüber Klarheit schaffen.

[2]) Vgl. z. B. Werner, „Neuere Anschauungen usw.", III. Aufl., S. 318.

Digitized by Google

Der geeignete Weg, Bildungswärme und Atomaffinität miteinander in Beziehung zu bringen, dürfte etwa der folgende sein: Da bei den *festen Salzen*[1]) sehr oft einem gleichen Unterschied der Zusammensetzung auch eine annähernd konstante Differenz der *äquivalenten Bildungswärme* entspricht[2]), so kann man diese letztere als *additiv* ansehen, — im einfachsten Falle der nur aus zwei Atomarten gebildeten Salze (z. B. Halogenide) — als Summe der Einzelbeträge, die frei werden bei dem *Übergang* der Komponenten *in die betreffende „Oxydationsstufe"* oder, modern ausgedrückt, den Übergang eines Elektrons vom Metall auf das Metalloid. Ein Maß für die so formulierte Bildungswärme[3]) müßte dann — unter Vernachlässigung der *relativ* kleinen Ionisations- und Lösungswärme[4]) — die Summe der Elektroaffinitäten der beiden ionenbildenden Komponenten sein.

Es wäre also die von Abegg und Bodländer zurückgewiesene Auffassung von dem additiven Charakter der Bildungswärmen gerade identisch mit den Anschauungen über den Zusammenhang zwischen Beständigkeit und Elektroaffinität, zu denen dieselben beiden Forscher durch elektrochemische Betrachtungen gekommen sind.

---

[1]) Diese Betrachtungen gelten anscheinend nur für die Salze der stärkeren Säuren.

[2]) Es sind z. B. die äquiv. Bildungswärmen der wasserfreien Sulfate (a. d. Elementen) allgemein um rund 19 Cal. größer als die der entsprechenden Nitrate; die der Kaliumsalze (starker Säuren) um rund 8 Cal. größer als die der entsprechenden Natriumsalze, usw.

[3]) Genau genommen müßte bei den folgenden Ausführungen statt Bildungswärme immer „freie Bildungsenergie" stehen.

[4]) Der Betrag der Ionisationswärme ist nie sehr groß. (Vgl. „Thermochemie der Elektrolyte" in Nernst, Theoret. Chemie, Buch IV, Abschn. I.) Salze mit außergewöhnlich großer (posit.) Lösungswärme, wie $AlCl_3$, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $AlBr_3$ usw. fallen aus diesen Betrachtungen heraus, sie scheinen eine *anomal kleine* Bildungswärme zu haben, und man kann ihnen vielleicht einen besonderen „ungesättigten" Charakter zusprechen, der durch die Addition von Wasser verloren geht. Vgl. die Fähigkeit nur der *wasserfreien* Calciumhalogenide, Ammoniak zu addieren, oder die Brennbarkeit von $AlBr_3$ und AlJ_3 an der Luft.

Digitized by Google

Fällt nun unter den verschiedenen Verbindungen eines Elements die Bildungswärme einzelner Vertreter stark aus der Reihe der übrigen heraus — und zwar ist dieselbe dann immer *zu groß* —, so ist eben die Größe dieser *Abweichung vom additiven Charakter*[1]) ein Maß für das, was wir dann (auf thermischer Grundlage) *Atomaffinität* nennen. Die *gesamte Bildungsenergie* eines Metallsalzes *mit elementarem Anion* ist demnach in groben Umrissen (unter Vernachlässigung des Einflusses der „Modifikation" u. dgl.) allgemein dargestellt als *Summe dreier Größen*: der *Elektroaffinitäten der beiden Ionen und der* (meist zu vernachlässigenden) *Atomaffinität* der beteiligten Elemente. Da diese letztere nur als ein *Summand* in die Gesamtbildungswärme eingeht, so ist aus dem absoluten Betrage der Wärmetönung niemals ein Schluß möglich auf die Festigkeit, mit der die Atome aneinander gebunden sind. Es sind sogar oft die Bildungswärmen der Verbindungen mit großer Affinität *absolut* ziemlich klein, da es sich meist um Verbindungen der Edelmetalle oder ihrer Nachbarn in der Spannungsreihe handelt, und der thermische Wert der Atomaffinität selbst nie sehr groß ist.[2])

[1]) Die Differenz der äquiv. Bildungswärme z. B. von Chlorid und Bromid eines Metalls ist im allgemeinen rund 11 Cal. („Normalwert"), sie beträgt hingegen für $\overset{I}{Cu}$ 7,9, $\overset{II}{Ag}$ 6,7, $\overset{III}{Hg}$ 6,3, $\overset{IV}{Au}$ 4,6, Pt 4,5 Cal., etwas weniger abweichend für Zn, Cd, Pb. Ähnlich sind bei denselben Metallen die Abweichungen bei dem Werte Bromid—Jodid (Normalwert 16 Cal.). Die Differenz Nitrat—Chlorid ist normal rund 15 Cal., bei Ag hingegen ist sie negativ, $= -1$! Der Unterschied zwischen dem Na- und dem Ag-Salz beträgt bei starken (Sauerstoff-)Säuren rund 81 Cal., dagegen sind die Werte bei Cl 69, Br 63, J 55. D. h. die Bildungswärmen der Halogenide des Silbers (und der anderen genannten Metalle) sind anomal groß, und zwar zunehmend vom Chlorid zum Jodid.

[2]) Im Goldbromid $AuBr_3$ z. B. sind Gold und Brom nach dem Verhalten bei der Ionisation und nach der anomalen äquivalenten Bildungswärm [vgl. Note 1)] sehr eng gebunden, und doch gibt das Goldbromid beim Erhitzen sehr leicht Brom ab, weil eben der *absolute* Betrag der molekularen Bildungswärme sehr klein ist, nämlich 8,9 Cal.

Digitized by Google

Wo es sich um *zusammengesetzte Anionen* handelt, betrachtet man am einfachsten die Salzbildung in Lösung, sei es durch Neutralisation oder durch doppelte Umsetzung; auch hier sind abnorme thermische Phänomene, extreme Neutralisationswärmen oder Abweichung vom Gesetz der Thermoneutralität der Salzlösungen, das Kriterium der Atomaffinität. Zu den drei oben genannten Größen kommt dann gegebenenfalls noch *als vierte* die *Bildungswärme des zusammengesetzten ungeladenen Anions.* Dieser Betrag, ebenso wie die Elektroaffinität des zusammengesetzten Anions kann nicht direkt gemessen werden (vgl. Abegg-Bodländer a. a. O. S. 457), es genügt aber für Vergleichszwecke, daß es zwei *konstante* Summanden sind.

Daß den nach den beiden verschiedenen Gesichtspunkten definierten Begriffen der Atomaffinität wirklich etwas Reelles zugrunde liegt, folgt daraus, daß die Anzeichen der „engen" Atomverknüpfung und abnorme Bildungswärmen in der Tat allgemein zusammenfallen. Dies zeigt z. B. die Betrachtung der Halogenide von Cu, Ag, Au, Cd, Hg, Pt, welche bei geringer oder sonst anomaler Ionisation auffallende Bildungswärmen haben; besonders instruktiv aber ist eine alte Feststellung von Thomsen[1]), daß bei schwerlöslichen (chemisch analogen) Stoffen die Fällungswärme, d. i. der negative Wert der Lösungswärme um so größer ist, je schwerer löslich die Substanz: die große Fällungswärme ist nämlich nichts anderes als eine anomal große *Bildungswärme der festen Substanz* (beobachtet bei ihrer Abscheidung aus der Lösung der Komponenten), und betrachten wir andererseits die Schwerlöslichkeit — im Sinne von Abegg-Bodländer — als Folge einer *geringen Ionisation*, so sehen wir wieder die beiden angegebenen Merkmale der Atomaffinität gemeinschaftlich auftreten.

---

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] **13**, 260 (1876); vgl. das Kapitel „Lösungswärme" in Nernst, Theoret. Chemie, Buch IV, Abschn. I.

Digitized by Google

Bei einzelnen, nur mäßig schwer löslichen Salzen, wie TlCl, $PbCl_2$, $PbBr_2$, hat Thomsen (a. a. O.) nachgewiesen, daß sie nicht nur eine große Abscheidungswärme bei ihrer Bildung haben, wie z. B. bei PbJ_2 und den Silberhalogeniden allein beobachtet, sondern daß die fertigen Salze tatsächlich eine große negative Lösungswärme haben. Diese Salze nun ionisieren qualitativ und quantitativ normal. Dies berechtigt vielleicht zu der Feststellung (III): wenn Salze mit „enger" Atombindung dennoch normal ionisieren, so ist die *Ionisation mit Energieaufwand verbunden* (vgl. oben S. 140 u. 141).

Beim Gold speziell zeigt sich die (auch in den thermischen Daten zum Ausdruck kommende) große Atomaffinität zu Halogen (außer Fluor), Schwefel, Stickstoff und Kohlenstoff darin, daß überhaupt nur die Salze bzw. Doppelsalze der Halogenwasserstoffsäuren, der Cyan- und Rhodanwasserstoffsäure, des Schwefelwasserstoffs, der Thioschwefelsäure und der schwefligen Säure[1]) in wäßriger Lösung existenzfähig sind. Die Salze der Sauerstoffsäuren — soweit sie überhaupt bekannt sind, wie das Sulfat und das Nitrat — werden durch Wasser vollständig hydrolysiert[2]), weil eben das Goldhydroxyd $Au(OH)_3$ nur eine äußerst schwache Base ist. Die Halogenide usw. sind vor dem gleichen Schicksale dadurch geschützt[3]), daß sie nur komplexe Anionen, wie $(AuCl_3OH)'$, $(AuCl_4)'$ usw. geben, die Bindung zwischen Metall und Säurerest jedoch nicht gelöst wird und darum so gut wie keine Goldionen entstehen.

Wenn sich demnach aus $[Au(NH_3)_4](NO_3)_3$ und Chlorkaliumlösung vorübergehend das Salz $[Au(NH_3)_4]Cl_3$ bildet,

[1]) die also dem Golde gegenüber in ihrer unsymmetrischen Form $H.SO_3H$ reagiert.

[2]) Darstellungsweise für $Au(OH)_3$. Vgl. Schottländer, diese Annalen **217**, 342 ff. (1883).

[3]) Analog, aber nicht ganz so kraß, ist der Unterschied zwischen Mercurichlorid und -nitrat, nur ionisiert das Quecksilberchlorid nicht qualitativ, sondern quantitativ anomal.

Digitized by Google

so wird durch die Atomaffinität das Chlor aus der zweiten in die erste Sphäre gezogen. Dadurch wird Ammoniak verdrängt und es könnten dann, wie bei anderen Metallen, die Verbindungen $[AuCl(NH_3)_3]Cl_2$, $[AuCl_2(NH_3)_2]Cl$ oder $AuCl_3NH_3$ entstehen. Tatsächlich tritt aber nicht nur Ammoniak aus, sondern auch Chlor in ungefähr äquivalenter Menge, durch eine sekundäre Hydroxylwirkung, so daß im ganzen die Reaktionsflüssigkeit fast neutral bleibt. Es werden etwa $2^1/_2$ Mol. Ammonsalz gebildet, entsprechend einem Gehalt des Knallgolds von $1^1/_2$ Stickstoff und etwa $^1/_2$ Chlor (bzw. überhaupt Säurerest), vgl. die Tabelle S. 137.

Überschüssiges Anion mit besonders großer Atomaffinität, wie Jodid, Rhodanid, Cyanid, wirkt dann noch weiter bis zur Bildung von AuJ_4K, $AuCy_4K$ usw. Bei der Konkurrenz zwischen Ammoniak und Halogen (und Analogen) werden also zunächst einzelne, schließlich sämtliche Ammoniakmoleküle aus der direkten Bindung mit dem Gold verdrängt.

Wir finden also die zunächst verblüffende Tatsache, daß von denjenigen Säuren, die mit dem einfachen Aurigold beständige Salze geben, gerade die Tetramminsalze nicht existenzfähig sind; und umgekehrt, wo letztere bestehen, sind die entsprechenden Aurisalze unbekannt oder sie werden durch Wasser vollständig zersetzt. Spekulationen über Stärke oder Elektroaffinität der Anionen schaffen hier keine Klarheit, unter dem Gesichtspunkte der Atomaffinität[1]) hingegen erscheinen die gefundenen Tatsachen als notwendige Folge der bekannten Eigentümlichkeiten des Golds.

Sehr instruktiv ist in diesem Zusammenhange der Vergleich der Einwirkung von Ammonium-*Sulfat* (oder Nitrat) und von Ammonium-*Cyanid* auf Goldhydroxyd:

---

[1]) Ähnliche, wenn auch nicht ganz so scharf ausgeprägte Verhältnisse haben sich beim Blei und beim Quecksilber gezeigt. Darüber soll später berichtet werden.

Digitized by Google

Mit dem Sulfat entsteht unter Addition von Ammoniak (und etwas Schwefelsäure) ein *Knallgold*, unter Freiwerden von Schwefelsäure; aus dem Cyanid hingegen wird die Blausäure aufgenommen unter Bildung von *Ammoniumauricyanid* $(AuCy_4)NH_4$, während Ammoniak frei wird.

IV. Konstitution der explosiven Gold-Stickstoffverbindungen.

Wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, sind bei einer ganzen Reihe von Reaktionen immer wieder explosive Produkte vom Typus Au:N = 1:1,5 (als $Au_2O_3 . 3NH_3$ und als $NH[Au(NH_2)X]_2$) aufgetreten, der also entschieden eine bevorzugte Stellung einnimmt.

Einmal, in dem Monoamminaurioxyd $Au_2O_3.2NH_3$, erschien das Verhältnis Au:N = 1:1 und auch nur einmal, im Diamidogoldchlorid $Au(NH_2)_2Cl$, waren zwei Stickstoffatome auf 1 Gold: dies war aber bereits nicht mehr explosiv. Es gelang auch nicht, wie Dumas und Raschig angaben, aus Ammoniak und Goldhydroxyd ein Produkt mit höherem Stickstoffgehalt als 1,5 darzustellen, ja sogar der Wert 1,5 wurde nicht vollständig erreicht. Näheres im experim. Teil, Abschnitt III D. Übrigens stimmt die Dumassche[1]) Analyse auch weit besser auf 1,5 N.

Wie sich die von Raschig gefundenen höheren Werte erklären, ist schwer zu sagen, vielleicht hat sich bei seinen Ammoniakbestimmungen (durch Fällung der eingedampften sauren Lösung mit Platinchlorid und Wägung als Platin) ein methodischer Fehler eingeschlichen.

Es gilt also nur noch zu entscheiden, ob man in den Verbindungen Ammoniakkomplexe des Gold[hydr]oxyds, $Au_2O_3.3NH_3$ [bzw. $2Au(OH)_3.3NH_3$] und $Au_2O_3.2NH_3$, oder Substitutionsprodukte des Ammoniaks, ein Goldimid, $Au_2(NH)_3 + 3H_2O$ bzw. -nitrid, $AuN + 3H_2O$, sehen will. Unter den älteren Autoren (Lavoisier, Berzelius usw.) fanden beide Anschauungen Anhänger, man hat sogar

[1]) Ann. chim. phys. [2] **44**, 180 (1840); für 2 N ber. 11,0%, gef. 9,0% N.

Digitized by Google

das Knallgold auch einmal als Ammoniumaurat formuliert; nach der Dumasschen Formulierung wiederum war es halb Substitutionsprodukt, halb Komplex. (Vgl. die Formel zu Beginn dieser Abhandlung.)

Haftfestigkeit des Stickstoffs.

Raschig, der dann die Komplexformel endgültig verdrängt hat, führt als Belege für seine Amidin- und Imidchlorid- und gegen die alten Formeln zwei wesentliche Punkte ins Feld[1]): Erstens läßt sich nach seiner Ansicht die überaus feste Bindung des Stickstoffs, d. h. die große Widerstandsfähigkeit des Knallgolds gegen Säuren und Basen nicht mit der Komplexformel vereinbaren. Diese Schlußfolgerung war durchaus natürlich im Jahre 1886, wo der Begriff Molekularverbindung mit dem des leichten Zerfalles eng verknüpft war. In der Zwischenzeit hat man aber Gelegenheit gehabt, an einer großen Zahl von unzweifelhaften Ammoniakkomplexen eine erstaunlich feste Bindung des Ammoniaks zu beobachten, und speziell aus dem Verhalten der neu dargestellten Tetramminauriverbindungen gegen Säuren ist ersichtlich, wie fest das Goldatom selbst 4 Moleküle Ammoniak binden kann; es ist darum nicht merkwürdig, wenn die schließlich pro Atom Gold verbleibenden $1^1/_2$ Moleküle oder das eine Molekül ganz besonders hartnäckig haften. Im übrigen ist der Unterschied nur *graduell*, denn das Sesquiamminaurihydroxyd $2Au(OH)_3.3NH_3$ geht beim andauernden Behandeln mit heißem Wasser glatt in das Produkt $Au_2O_3.2NH_3$ über, und dieses wieder gibt durch genügend langes Digerieren mit heißen verdünnten Säuren oder mit Alkalien noch reichlich weiter Ammoniak ab (ohne Reduktion des Aurigoldes!), anscheinend ohne jede Grenze.

Gerade die Metallamide, -imide oder -nitride werden hingegen im allgemeinen schon durch Wasser vollständig

[1]) Die Verschiedenheit der relativen Zusammensetzung spielt bei den folgenden Erörterungen keine Rolle.

Digitized by Google

zersetzt[1]), manche sogar explosionsartig[2]); auch das Diamidogoldchlorid, dessen Konstitution feststeht, erleidet durch Wasser eine Hydrolyse. Vereinzelte, bei hohen Temperaturen gebildete Nitride, die erst bei sehr energischer Behandlung (mit schmelzenden Alkalien) aufgespalten werden, können hier nicht zum Vergleich herangezogen werden, denn sie sind überhaupt in *jeder* Beziehung äußerst indifferente Verbindungen, die etwa an manche Carbide erinnern, während die Ammingoldoxyde z. B. bereits durch Schwefelwasserstoff oder kalte Cyanid- bzw. Rhodanidlösung vollständig zersetzt werden, also entschieden nicht „indifferent" sind.

Erklärung der Explosivität.

Zweitens wendet Raschig gegen die Formulierung $Au_2O_3 + nNH_3$ ein, daß sie nicht imstande sei, die Explosivität des Knallgolds zu erklären (auch in Abeggs Handbuch ist dieser Punkt besonders betont), während man von einem goldsubstituierten Ammoniak ohne weiteres diese Eigenschaft erwarten könne. Nun gibt es ja allerdings eine Reihe von Schwermetallamiden usw. mit ausgesprochen explosivem Charakter[3]), und auch die Explosivität der Metallhydrazide[4]) zeigt, daß unter Umständen Metall-Stickstoffverbindungen sehr zersetzlich sein können. An dem recht harmlosen Diamidogoldchlorid läßt sich jedoch erkennen, daß speziell mit der Au—N-Bindung nicht notwendigerweise auch Explosivität verknüpft ist; eine

[1]) Von dem, unter der Mitwirkung von Alkali bzw. wäßrigem Ammoniak entstehenden, Bertholletschen Knallsilber ist niemals bewiesen, daß es ein Amin ist, vgl. auch später.

[2]) Vgl. die von Franklin (durch Umsetzung mit KNH_2 in flüssigem Ammoniak) dargestellten Verbindungen $AgNH_2$, Hg_3N_2, Pb=NH, BiN, Cu_3N usw. Zeitschr. anorg. Chem. **46**, 1ff. (1905); Zentralbl. **1913 I**, 889.

[3]) Gerade die in Anm 2 angeführten, mit KNH_2 dargestellten Verbindungen.

[4]) Vgl. das Zinkhydrazid von Ebler und Krause, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1690 (1910).

Digitized by Google

Entscheidung zugunsten der Amidformel läßt sich also auf dieser Grundlage nicht fällen.

In der Formel $Au_2O_3.nNH_3$ hingegen erscheint das Knallgold als ein Körper, der ein starkes Oxydationsmittel und einen oxydierbaren Stoff im gleichen Molekül vereinigt enthält. Ein solches Molekül (z. B. für n = 3) kann intramolekular verbrennen nach der Gleichung

$$Au_2O_3.3NH_3 \rightarrow 2Au + 3H_2O + N_2 + NH_3.^1)$$

Die dabei frei werdende Wärme ist gleich der Bildungswärme von 3 Mol. Wasser und 1 Mol. Ammoniak, vermindert um die Bildungswärme der ursprünglichen Goldverbindung $Au_2O_3.3NH_3$, d. h.:

	Wärmetönung, Cal.
Bildungswärme von 3 Mol. H_2O (je +68,4 Cal.) positiv genommen	+ 205,2
Bildungswärme von 2 Mol. NH_3 (je + 12,0 Cal.) negativ genommen	− 24,0
Bildungswärme von Au_2O_3 (−12,3 Cal.) neg. genommen	+ 12,3
Bindungswärme von 3 Mol. NH_3 an Au_2O_3 (unbekannt) negativ genommen	− x
Summe	193,5 − x

Der Wert von x ist sicher recht beträchtlich, er wird aber wohl kaum größer als 40—50 Cal. sein[2]), man kann also im ganzen mit einer positiven Zersetzungswärme von rund 150 Cal. rechnen. Da außerdem die Oxydation des Ammoniaks und besonders die Sauerstoffabgabe des Goldoxyds schon bei relativ niedriger Temperatur[3]) eintritt, wird also die innere Verbrennung nur eines sehr geringen Anstoßes bedürfen. Die Verbindung $Au_2O_3.3NH_3$

[1]) Dies sind die seit langem tatsächlich beobachteten Zerfallsprodukte.

[2]) Die Bildungswärme der sehr beständigen Verbindungen aus den Nickel- und Kobalthalogeniden mit 6 Mol. NH_3 beträgt 13 bis 15 Cal. Vgl. Ephraim, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1330 (1912).

[3]) Es ist bekannt, daß Ammoniak schon durch die Oxyde der unedlen Metalle bei ziemlich *niedriger Temperatur* oxydiert wird. Das Goldoxyd aber gibt bereits wenig über 100° spontan Sauerstoff ab, ist außerdem — als einziges Metalloxyd, Superoxyde ausgenommen — endotherm, könnte also sogar selber unter Umständen explosiv sein.

Digitized by Google

muß also geradezu explosiv sein.[1]) Sie gehört dann in eine Gruppe zusammen mit all den bekannten Nitrat- und Nitro-Sprengstoffen, deren Explosivität auch nur auf einer solchen intramolekularen Verbrennung beruht, im Gegensatz zu Körpern wie Chlorstickstoff NCl_3 oder Diazoniumsalzen, die eine ausgezeichnete, labile Atomgruppierung enthalten. Das genaueste Analogon ist vielleicht das (explosive) Ammoniumpermanganat, insofern als es gleichfalls die Verbindung von Ammoniak mit einem stark oxydierenden Metall(hydr)oxyd darstellt.[2])

Eine weitere Stütze gewinnen die angestellten Erörterungen durch die Feststellung, daß eine Mischung von Goldoxyd mit feingepulvertem Schwefel beim Reiben verpufft.

Das Sesquiamminaurioxyd, $Au_2O_3.3NH_3$.

Auch der Übergang der Sesquiamminauriverbindung beim Erhitzen in eine Auroverbindung, Diammintriauroxyd $\frac{3}{2}Au_2O.2NH_3$ (oder $Au_3N.NH_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$), in welcher auf Grund der bloßen Zusammensetzung wenigstens die Hälfte des Ammoniaks frei, d. h. unsubstituiert vorliegen muß, läßt sich ungezwungen nur durch die Formel $Au_2O_3.3NH_3$ erklären, nicht so hingegen durch die Imidformel $Au_2(NH)_3 + 3H_2O$. Diese Umwandlung stellt bereits eine teilweise „Verbrennung" der Auriverbindung vor, nach der Gleichung

$$3[Au_2O_3.3NH_3] = 2[\tfrac{3}{2}Au_2O.2NH_3] + 6H_2O + 2N_2 + NH_3.$$

Schließlich darf bei der Entscheidung über die Konstitution der explosiven Auriverbindung auch die

[1]) Ähnliche Erwägungen stellt schon Dumas a. a. O. an, verläßt aber doch die Formel Goldoxyd + (2)Ammoniak auf Grund ganz phantastischer Vorstellungen über das Nitrid AuN und seine Fähigkeit, (als Säure) sich mit NH_3 zu verbinden. Vgl. die früher angeführte Dumassche Formel.

[2]) Vgl. auch die bekannten explosiven Tetrammin- bzw. Hexammin-chlorate und -bromate, z. B. $[Co(NH_3)_6](ClO_3)_3$, die man kürzlich sogar versucht hat als Initialzünder zu gebrauchen, siehe Ephraim-Jahnsen, Ber. d. d. chem. Ges. 48, 41 (1915).

Digitized by Google

absolute Zusammensetzung nicht unberücksichtigt bleiben, die Raschig bei seinen Präparaten gar nicht bestimmt hat. Die Analysen der scharf getrockneten Substanz führen einwandfrei zu der Bruttoformel $Au_2O_3.3NH_3$ $[= Au_2(NH)_3 + 3H_2O]$; der Sauerstoffgehalt des Moleküls läßt sich nur unter gleichzeitiger Reduktion des dreiwertigen Golds verringern, d. h. der Sauerstoff ist ein *wesentlicher Bestandteil* des Moleküls.

Nachdem also zunächst die gegen die Komplexformel der explosiven Gold-Stickstoffverbindung erhobenen Einwände widerlegt worden sind und sich sogar gezeigt hat, daß dieselbe mit der Zusammensetzung und dem ganzen Verhalten — auch den Wechselbeziehungen zu den Tetrammin- und den gewöhnlichen Goldsalzen — weit besser in Einklang steht als die Amidin- bzw. Imidformel, kann diese als endgültig ausgeschaltet gelten. Die explosive Auriverbindung Au:N = 1:1,5 *hat demnach die Konstitution* $Au_2O_3.3NH_3$, *Sesquiamminaurioxyd.*

In lufttrockenem Zustande, wo sie zunächst 3 Mol. Wasser mehr enthält und (demgemäß) weniger explosiv ist, muß sie als ein Derivat des Goldhydroxyds, als *Sesquiamminaurihydroxyd* $2Au(OH)_3.3NH_3$ aufgefaßt werden. Wenn man nämlich ein scharf (über H_2SO_4 oder P_2O_5) getrocknetes Produkt mit Wasser befeuchtet und hernach an der Luft nur eben wieder trocken werden läßt, dann ist es sofort wieder hochexplosiv (d. h. durch Reibung). Also ist der Trockenverlust nicht hygroskopisches Wasser, sondern Konstitutions-, d. h. Hydratwasser. Anfangs, bevor die absolute Zusammensetzung des trockenen Körpers festgestellt war, und als die Amin-Formel noch in Gunst stand, lag es nahe, dies Verhalten durch den Übergang einer primären Ammoniak-Additions-Verbindung in das endgültige Substitutions-Produkt zu erklären. Dies war auch die Berzeliussche Auffassung des Knallgolds.

Bei längerem Liegen an der Luft wird ein Teil des Hydratwassers allmählich abgegeben, darum sind „alte“

Digitized by Google

Präparate unter allen Umständen vorsichtig zu handhaben!

Das Monoamminaurioxyd, $Au_2O_3.2NH_3$.

Der getrockneten Monoamminverbindung ist auf Grund ganz derselben Überlegungen die Konstitution $Au_2O_3.2NH_3$, Monoamminaurioxyd, zu erteilen. Sie enthält auf 2 Mol. Ammoniak 3 Atome Sauerstoff, also gerade genügend zur vollständigen Verbrennung:

$$Au_2O_3.2NH_3 \rightarrow 2Au + 3H_2O + N_2, \qquad (I)$$

während bei der Sesquiamminverbindung ein Drittel des Ammoniaks unverbrannt bleibt:

$$Au_2O_3.3NH_3 \rightarrow 2Au + 3H_2O + N_2 + NH_3. \qquad (II)$$

Das eine Produkt ist also vergleichbar mit einem Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff in äquivalenten Mengen, das andere mit einem solchen, das überschüssigen Wasserstoff enthält. Außerdem muß die durch den Zerfall der ammoniakärmeren Verbindung nach Gleichung (I) *entbundene Wärme* noch etwas *größer* sein als bei dem Sesquiamminaurioxyd (II), da ihre *Bildungswärme* um die Additionswärme des dritten Ammoniakmoleküls *kleiner* ist. Diesen beiden Umständen entspricht die erhöhte Explosivität der Monoamminverbindung aufs beste.

In lufttrockenem Zustande wird die Mono- ebenso wie die Sesquiamminverbindung wohl ein Derivat des Goldhydroxyds, also das Monoamminaurihydroxyd $Au(OH)_3.NH_3$ sein. Die Analyse konnte allerdings nur über die scharf getrocknete Substanz zuverlässige Auskunft geben; es liegt jedoch keine Veranlassung vor, für die eine lufttrockene Verbindung einen kleineren Hydratwassergehalt anzunehmen als für die andere — womöglich infolge einer „gröberen“ chemischen Behandlung — und etwa darauf die größere Explosivität zurückzuführen; denn aus Goldhydroxyd $Au(OH)_3$ mit wäßrigem Ammoniak erhält man bei kurzer Einwirkung Präparate (Atomverhältnis Au:N = 1,1—1,2), die stark explosiv sind, nach langer hingegen, wo sie sich dem Gehalte von 1,5 Mol.

Digitized by Google

Ammoniak nähern, solche, die nur mehr beim Erhitzen explodieren.

Seit langem hatte man die auffällige Beobachtung gemacht, daß das gewöhnliche Knallgold (d. h. mit $1^1/_2$ N) durch Erwärmen mit Wasser, Sauerstoffsäuren oder Alkalien bedeutend explosiver wird. Dies findet jetzt seine ganz natürliche Erklärung darin, daß bei allen diesen Behandlungen Ammoniak abgegeben wird und mehr oder weniger von dem explosiveren Monoaminaurihydroxyd entsteht:

$$2\,Au(OH)_3.3\,NH_3 \rightarrow 2[Au(OH)_3.NH_3] + NH_3.$$

Bildung explosiver Gold-Ammoniakverbindungen auf trockenem Wege.

Entsprechend der Formel $Au_2O_3.n\,NH_3$ gelang es auch, auf trockenem Wege, durch Überleiten von *gasförmigem Ammoniak* über *Goldhydroxyd bei Zimmertemperatur* ein explosives Produkt darzustellen. Dasselbe enthielt nach zweitägiger Einwirkung etwa 1,15 Atome Stickstoff auf 1 Atom Gold und explodierte durch bloße Reibung. Die Reaktion verläuft also, wie zwischen wäßrigem Ammoniak und Goldhydroxyd, nur träge bis zum Ende (1,5). Die Einwirkung von *gasförmigem Ammoniak* auf neutrales *Goldchlorid* $AuCl_3$ in festem Zustande oder in ätherischer Lösung, wo keine Hydroxylionenwirkung möglich ist, führt hingegen zu farblosen oder hellgelben Additionsprodukten, die durchaus *unexplosiv* sind.[1]) Bei der Entstehung des Knallgolds ist also *einmal* eine *Hydroxylwirkung* notwendig, aber *nicht* um die Amin- oder Iminbindung zu erzeugen, sondern nur zur *Bildung des Metalloxyds.*

Das Diamidogoldchlorid.

Das Fehlen der Explosivität beim Diamidogoldchlorid findet im Lichte der angestellten Erörterungen durch die Abwesenheit von Sauerstoff seine formelle Erklärung.

[1]) Darüber wird später berichtet.

Digitized by Google

Lufttrocken enthält dasselbe aber noch Sauerstoff, entsprechend einem Mol. Wasser, und wird bei den engen Beziehungen zu den höheren und niedrigeren Komplexverbindungen zweckmäßig als Additionsprodukt $AuOCl.(NH_3)_2$, *Diamminaurylchlorid*, formuliert, das dann erst sekundär Wasser verliert und in das *Substitutionsprodukt* übergeht.[1]) Wie groß die thermische Veränderung bei diesem freiwillig verlaufenden Vorgang

$$-AuO.2NH_3 \rightarrow -Au(NH_2)_2 + H_2O$$

ist, läßt sich nicht voraussagen; eine Wärmeaufnahme ist es auf keinen Fall.

Der Energieinhalt des Diamminaurylchlorids $AuOCl.(NH_3)_2$ aber ist wegen des noch ungünstigeren Verhältnisses zwischen Gold(oxyd) und Ammoniak — vgl. die Ausführungen beim Monoamminaurioxyd — und des sicher exothermen Charakters der Au-Cl-Bindung zweifellos geringer als in den beiden Ammingoldoxyden. Immerhin ist es sehr gut möglich, daß sowohl das Diamminaurylchlorid wie das daraus entstehende Diamidogoldchlorid noch eine positive Zerfallswärme hat. (Vgl. S. 171.)

Das säurehaltige „Knallgold", Gemisch von $Au_2O_3.3NH_3$ *und* $X(NH_2)Au.NH.Au(NH_2)X$.

Wie bereits erwähnt, ist nach dem Ergebnis der Analyse in dem *„Chloridknallgold"* nach dem scharfen Trocknen der chlorhaltige Bestandteil frei von Sauerstoff, man muß ihm also die dem Diamidogoldchlorid nahestehende Formel eines Substitutionsprodukts

$$Cl(NH_2)Au.NH.Au(NH_2)Cl,$$

Diamido-imido-diaurichlorid, zuerteilen. In lufttrockenem Zustande hingegen ist auch der chlorhaltige Anteil sauerstoffhaltig und kann als Komplexverbindung $2AuOCl.3NH_3$, *Sesquiamminaurylchlorid*, aufgefaßt werden. Für die Explosivität des chlorhaltigen Knallgolds gelten also z. T.

[1]) Kohlschütter nimmt ein solches Zwischenprodukt, ein „basisches Ammoniaksalz" $HgCl(OH).NH_3$, bei der Bildung des Quecksilberpräzipitats an.

Digitized by Google

wieder die Betrachtungen, die oben beim Diamidogoldchlorid angestellt worden sind; tatsächlich sind auch die halogenhaltigen Produkte bedeutend weniger explosiv als die halogenfreien.

Auch in dem *Nitrat-* und dem *Sulfatknallgold* muß auf Grund der Analyse der säurehaltige Anteil nach dem scharfen Trocknen als Substitutionsprodukt *Diamido-imido-diauriinitrat* bzw. *-sulfat* formuliert werden, während er wiederum in lufttrockenem Zustande Wasser enthält und als Sesquiamminauryl-nitrat (s. u.) bzw. -sulfat angesehen werden kann. Nun entstehen aber die säurehaltigen Produkte auch aus dem Sesquiamminaurihydroxyd $2\,Au(OH)_3 . 3\,NH_3$ mit den freien (Sauerstoff-)Säuren, sie sind also nicht nur formal, sondern auch genetisch (in ihrer wasserhaltigen Form) *Salze* der Sesquiamminauribase, z. B.

$$2\,Au(OH)_3 . 3\,NH_3 \underset{NH_3}{\overset{HNO_3}{\rightleftharpoons}} 2[AuO(NO_3)] . 3\,NH_3 .$$

Allerdings verläuft diese Salzbildung selbst mit überschüssiger Säure nur langsam und unvollständig, ebenso wie bekanntlich auch die umgekehrte Reaktion. Dies erinnert sehr an das Verhalten der „Millonschen Base" $HgO . Hg(OH)_2 . NH_3$ und ihrer „Salze".

Warum übrigens die Umwandlung der primären Komplexverbindung in das Substitutionsprodukt nur bei den Sesquiamminaurisalzen, nicht hingegen bei der freien Base erfolgt, darüber kann vorläufig nichts ausgesagt werden.

V. Betrachtung über die explosiven Ammoniakverbindungen der Edelmetalle im allgemeinen.

Die beim Gold gefundenen Resultate ermutigen zur Verallgemeinerung. Wenn die gegebene Erklärung für die Explosivität des Knallgolds richtig ist, so müssen ganz allgemein die Ammoniakverbindungen von Metalloxyden, die leicht Sauerstoff abgeben[1]), also speziell von

[1]) Für das Ammoniumpermanganat, als Ammoniakverbindung des Manganheptoxyds (bzw. Hydrats), wurde schon erwähnt, daß es seiner Explosivität nach hierher gehört.

Digitized by Google

Edelmetalloxyden, explosiv sein unter der Voraussetzung, daß der Ammoniakgehalt nicht zu hoch ist.

Zunächst scheinen sich in der Literatur kaum Verbindungen zu finden, die hier in Betracht kämen, aber dieselben verstecken sich unter andern Formulierungen.

Hierher gehört erstens das sogenannte Berthollet-sche *Knallsilber*, entstehend aus Silberoxyd und Ammoniak. Von diesem ist wegen seiner äußerst brisanten Eigenschaften die absolute Zusammensetzung nie bestimmt worden, sondern es wurde nur, wieder von Raschig[1]), das Atomverhältnis von Silber zu Stickstoff festgestellt. Auf Grund des Ergebnisses 3:1 und 2:1 hat dann Raschig das Knallsilber als Ag_3N bzw. Ag_2HN formuliert. Nach den beim Golde gemachten Erfahrungen halte ich es für sehr wahrscheinlich, daß eine genaue Untersuchung, wenn sie möglich ist, beim Knallsilber die Zusammensetzung $Ag_2O + nNH_3$ ergeben wird. Das von Franklin[2]) aus Silbernitrat mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak erhaltene Amid $Ag\text{-}NH_2$ scheint ein ganz anderer Körper zu sein.

Weiterhin gibt es auch ein „*Knallplatin*", das aus Ammoniumplatinchlorid mit Ätzkali entsteht. Es hat — je nach der Darstellung — eine wechselnde Zusammensetzung, und E. v. Meyer[3]), von dem die genaueste Untersuchung dieser Verbindungen stammt, hat den einzelnen Produkten ziemlich komplizierte Formeln zugelegt. Die Frage nach der Konstitution der Verbindungen und nach der Ursache ihrer Explosivität wurde offen gelassen. Wahrscheinlich handelt es sich bei diesen Verbindungen um Analoga des „chlorhaltigen Knallgolds". Die Zusammensetzung der Verbindungen spricht jedenfalls da-

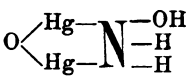
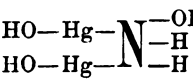
[1]) Raschig, diese Annalen **233**, 93 (1886).
[2]) Zeitschr. anorg. Chem. **46**, 16 (1905).
[3]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **18**, 305 (1878).

Digitized by Google

für, eine Entscheidung könnte jedoch nur durch eine neue experimentelle Untersuchung herbeigeführt werden.

An der Grenze der Edelmetalle steht das *Quecksilber*, dessen Oxyd noch ein recht starkes Oxydationsmittel ist. Dementsprechend könnte eine Verbindung von Quecksilberoxyd und Ammoniak, wenn sie existierte, auch explosiv sein. Aus Quecksilberoxyd und Ammoniak entsteht bekanntlich die *Millonsche Base*, welche die Bruttozusammensetzung $NH_3.HgO.Hg(OH)_2$, bzw. in scharf getrocknetem Zustande $NH_3.2HgO$ hat, und diese ist tatsächlich, was lange bekannt, aber wenig beachtet ist, schwach *explosiv*; z. B. verknistert sie beim Zerreiben, und beim Erhitzen auf dem Spatel explodiert sie unter Umständen. Wir hätten also hier wieder eine Bestätigung der oben aufgestellten Regel.

Nun faßt man allerdings die Millonsche Base nicht als Additionsverbindung $NH_3.2HgO(+H_2O)$ auf, sondern am verbreitetsten ist die von Hoffmann und Marburg[1]) in neuerer Zeit wieder verteidigte Formulierung

 bzw.  .

Das aus Millonscher Base bei höherer Temperatur entstehende sehr explosive Entwässerungsprodukt Hg_2NOH ist wohl sicher ein Substitutionsprodukt, ganz abgesehen von dem explosiven Nitrid Hg_3N_2 von Franklin[2]); es wäre also wohl möglich, daß auch ein Körper von der angegebenen Formel der Millonschen Base vermöge seiner Hg-N-Bindung explosiv wäre. Die in den letzten Jahren angestellten Untersuchungen von Kohlschütter mit Plenkers und mit Belenky[3]) haben jedoch gezeigt,

[1]) Diese Annalen **305**, 191 ff. (1899).

[2]) Zeitschr. anorg. Chem. **46**, 18 (1905).

[3]) Vgl. die schon erwähnten Dissertationen von Plenkers und Belenky. Da die Arbeiten anderweitig nicht veröffentlicht sind, gehe ich hier, im Einverständnis mit Herrn Prof. Kohlschütter, etwas näher darauf ein.

Digitized by Google

daß die, eine Zeitlang für *alle* Quecksilber-Stickstoffverbindungen angenommene, alte „Dimercuriammonium-" Formel auch bei der Millonschen Base, für die sie allein beibehalten wurde, durchaus nicht so begründet ist, wie es bei einer so einzig dastehenden Formulierung wohl notwendig wäre; insbesondere sprechen *gegen* dieselbe die sehr leichten Übergänge zwischen dem Chlorid der Millonschen Base $HgO.(NH_2)HgCl$, dem unschmelzbaren Präzipitat $(NH_2)HgCl$ und dem schmelzbaren Präzipitat $(NH_3)_2HgCl_2$, die unter ganz gelinden Bedingungen, durch Aufnahme bzw. durch Abspaltung von Chlorammonium in wäßriger Lösung in der Kälte, erfolgen. Der Übergang: schmelzbarer Präzipitat ⟶ unschmelzbarer Präzipitat ⟶ Millonsches Chlorid, ist nach Kohlschütter eine *Hydrolyse*; die Verbindung $ClHg(NH_2)$ entsteht wahrscheinlich über ein Zwischenprodukt wie $ClHg(OH).NH_3$, und das Millonsche Chlorid entsteht aus dem schmelzbaren Präzipitat, indem 1 Mol. desselben nach der Gleichung

$$ClHg(NH_2) + H_2O \longrightarrow HgO + NH_4Cl$$

in Salmiak und Quecksilberoxyd zerfällt, welch letzteres sich hernach mit einem zweiten Molekül $ClHg(NH_2)$ vereinigt zu $HgO.ClHg(NH_2)$. Dies ist dann die *Konstitution des Chlorids der Millonschen Base*, und dasselbe gehört zur Klasse der basischen Mercurisalze, deren charakteristischster Vertreter das Oxycyanid $HgO.Hg(CN)_2$ ist. Für die Millon*sche Base* ergibt sich daraus ohne weiteres die Formel $HgO.(NH_2)HgOH$.

Jedenfalls ist es, wie oben beim Knallgold bereits betont, schwer einzusehen, wie durch eine Hydrolyse neue Metall-Stickstoffverbindungen *entstehen* sollen, wo doch sonst allgemein Metallamide oder -nitride durch Hydrolyse (mit Wasser oder Basen) unter Ammoniakabgabe *zerfallen*.

Ein anderes, schwer wiegendes Argument gegen die alte Formel ist dies, daß ein Ammoniumhydroxyd R_4N-OH (worin kein „negativer" Substituent vorhanden ist) nach allen Analogien eine starke Base sein müßte, während bekanntlich die Salzbildung der Millonschen Base sehr

Digitized by Google

wenig glatt verläuft und die Rückgewinnung der Base aus den Salzen überhaupt nicht gelingt. Wegen weiterer Einzelheiten muß auf die genannten Dissertationen verwiesen werden.

Kohlschütter diskutiert auch die Formel $NH_3.2HgO$, und es sind von Plenkers sogar die Dissoziationsdrucke des Ammoniaks konstatiert und gemessen worden; schließlich wird aber doch der Formel $HgO.(NH_2)HgOH$ der Vorzug gegeben, hauptsächlich weil die Base nicht aus Quecksilberoxyd und Ammoniakgas entstehen soll (nach andern Angaben wieder kann man sie nach dieser Methode tatsächlich erhalten), sondern nur mit wäßrigem Ammoniak. Dies wird so ausgelegt, daß ein wesentlicher Teil des Bildungsvorgangs der Millonschen Base in dem Übergang von der Komplexverbindung in das Substitutionsprodukt besteht:

$$Hg\overset{OH}{\underset{OH.H}{|}}NH_2 \longrightarrow Hg\overset{OH}{\underset{NH_2}{|}} + H_2O,$$

welcher nur unter der Wirkung der *Hydroxylionen* eintritt.[1]) Ähnlich soll auch die Bildung des unschmelzbaren Präzipitats $(NH_2)HgCl$ über ein hypothetisches Zwischenprodukt $HgCl(OH).NH_3$ verlaufen, das erst durch die Wirkung von freiem Ammoniak, d. h. Ammoniumhydroxyd, in die Verbindung $HgCl(NH_2)$ umgewandelt wird.[2])

Beim Gold geschieht dieser Übergang, wo er überhaupt eintritt (vgl. das „lufttrockene" Diamidogoldchlorid und das säurehaltige Knallgold), erst nachträglich, beim „Trocknen"; das zunächst Isolierte ist ein Additionsprodukt.

Von der Kohlschütterschen Auffassung zu der neuen Formulierung $NH_3.2HgO$ ist jedenfalls kein großer Schritt mehr, diese verdient daher bei den weitgehenden Analogien der Quecksilber-Stickstoffverbindungen mit

---

[1]) Vgl. Dissertation Plenkers S. 37, 46 und Dissert. Belenky S. 13ff.

[2]) Es ist nämlich festgestellt worden, daß die Bildung von $(NH_2)HgCl$ aus $HgCl_2$ und NH_3 mehr Ammoniak erfordert als, die Gleichung $HgCl_2 + 2NH_3 = (NH_2)HgCl + NH_4Cl$ verlangt.

Digitized by Google

den entsprechenden Goldverbindungen — die im Laufe der vorliegenden Untersuchung immer mehr hervorgetreten sind — wohl, einmal in Erwägung gezogen zu werden.[1]) Im Chlorid der Millonschen Base, das die Zusammensetzung $HgO.(NH_2)HgCl$ hat, kann kein Additionsprodukt des Ammoniaks mehr vorliegen, es muß substituiert sein, genau wie auch für den chlorhaltigen Anteil des Knallgoldes Substitution angenommen werden mußte.

Zum Vergleich seien endlich die einander entsprechenden Verbindungen des Golds und des Quecksilbers hier nebeneinander aufgestellt.

Gold	*Quecksilber*
$[Au(NH_3)_4]X_3$, Tetramminsalze . .	$[Hg(NH_3)_4]X_2$, Tetramminsalze[2])
unbekannt	$HgCl_2(NH_3)_2$, schmelzbarer Präzipitat.
$(NH_2)_2AuCl$, Diamidogoldchlorid . .	$(NH_2)HgCl$, unschmelzbarer Präzipitat.
$Au_2O_3.3NH_3$, Sesquiamminaurioxyd $Au_2O_3.2NH_3$, Monoamminaurioxyd	$NH_3.2HgO$, Millonsche Base (wasserfrei).

Bei den vom Sesquiamminaurioxyd und von der Millonschen Base sich ableitenden „Salzen", z. B.

$Cl(NH_2)Au.NH.Au(NH_2)Cl$, Diamidoimidodiaurichlorid	$HgO.Hg(NH_2)Cl$, Chlorid der Millonschen Base

ist eine formale Analogie nicht mehr vorhanden.

Experimenteller Teil.

I. Die chlorhaltigen Gold-Stickstoffverbindungen.

Einwirkung bestimmter Ammoniakmengen auf Goldchlorid.

1. Reihe: Angewandt je 4,92 ccm 1,402.$^n/_{10}$-$AuCl_4H$, enthaltend 6,90 ccm $^n/_{10}$-Au und 27,6 ccm $^n/_{10}$-Cl. Nach Zugabe des Ammoniaks auf 20,0 ccm aufgefüllt.

---

[1]) Experimentelles Material soll, wenn möglich, noch beigebracht werden.

[2]) Dieselben sind in neuerer Zeit von mir dargestellt worden; ihre Beschreibung wird später folgen.

Digitized by Google

a) + 5,6 ccm $^n/_2$-NH_3 = *4 Mol.* Der Niederschlag sitzt mäßig schnell ab. Die Flüssigkeit ist farblos und neutral.

In 10,0 ccm Lösung gef. 10,0 ccm $^n/_{10}$-NH_3 und 9,95 ccm $^n/_{10}$-Cl.[1]) Also im Niederschlag

Au : N : Cl = 6,9 : 8,0 : 7,7 = 1,0 : 1,16 : 1,12.

b) + 6,9 ccm $^n/_2$-NH_3 = *5 Mol.* Ziemlich langsam absitzend. Flüssigkeit farblos und neutral.

In 10,0 ccm Lösung 12,1 ccm $^n/_{10}$-NH_3 und 11,6 ccm $^n/_{10}$-Cl. Also im Niederschlag

Au : N : Cl = 6,9 : 10,3 : 4,4 = 1,0 : 1,49 : 0,64.

c) + 12,0 ccm $^n/_2$-NH_3 = *über 8 Mol.* Sehr langsam absitzend.

In 10,0 ccm Lösung 24,8 ccm $^n/_{10}$-NH_3 und 12,0 ccm $^n/_{10}$-Cl. Also im Niederschlag

Au : N : Cl = 6,9 : 10,4 : 3,6 = 1,0 : 1,51 : 0,52.

2. Reihe: Angewandt je 5,0 ccm 2,74.$^n/_{10}$-$AuCl_4H$, enthaltend 10,4 ccm $^n/_{10}$-Au und 41,6 ccm $^n/_{10}$-Cl. Aufgefüllt auf 50,0 ccm.

a) + 6,25 ccm $^n/_2$-NH_3 = *3 Mol.* Sitzt schnell ab, die Lösung enthält noch Gold:

In 40,0 ccm Lösung 0,0579 g Au, 20,6 $^n/_{10}$-NH_3 und 25,6 $^n/_{10}$-Cl. Also im Niederschlag

Au : N : Cl = 6,7 : 5,5 : 9,6 = 1,0 : 0,82 : 1,43.

Hier handelt es sich jedenfalls um ein kompliziertes Gemisch.

b) + 8,3 ccm $^n/_2$-NH_3 = *4 Mol.* Fällung vollständig.

In 10,0 ccm Lösung 6,25 ccm $^n/_{10}$-NH_3 und 6,1 ccm $^n/_{10}$-Cl. Also im Niederschlag

Au : N : Cl = 10,4 : 10,25 : 11,1 = 1,0 : 0,99 : 1,07.

c) + 12,5 ccm $^n/_2$-NH_3 = *6 Mol.*

In 10,0 ccm Lösung 9,45 ccm $^n/_{10}$-NH_3 und 7,1 ccm $^n/_{10}$-Cl. Also im Niederschlag

Au : N : Cl = 10,4 : 15,25 : 6,1 = 1,0 : 1,47 : 0,59.

---

[1]) Das Ammoniak wurde durch halogenfreie Lauge übergetrieben, und im Rückstand das Chlor nach Volhard titriert.

Digitized by Google

d) + 16,65 ccm $^n/_2$-NH_3 = *8 Mol.*

In 10,0 ccm Lösung 13,55 ccm $^n/_{10}$-NH_3 und 7,35 ccm $^n/_{10}$-Cl. Also im Niederschlag

Au : N : Cl = 10,4 : 15,5 : 4,85 = 1,0 : 1,49 : 0,47.

Titration von Goldchlorid mit Ammoniak und mit Kalilauge.

Wie erwähnt, gaben bereits die ersten Tropfen von n/2-Ammoniak in der Goldchloridlösung einen bleibenden Niederschlag, während man einen solchen erst nach Zugabe von 1 Äqu. Ammoniak erwarten sollte. Da außerdem in der Literatur nie angegeben ist, daß die Salze der Goldchloridchlorwasserstoffsäure aus der Säure durch Neutralisation mit der äquiv. Menge einer Base hergestellt worden sind[1]), wurden einige spezielle Versuche angestellt:

Tatsächlich tritt bei langsamer Zugabe einer sehr verdünnten Ammoniaklösung (etwa $^n/_{50}$) so lange keine Fällung ein, bis 1 Äquiv. Ammoniak zugegeben ist. Die jetzt eingedampfte Lösung gibt die Krystalle von $AuCl_4NH_4$. Erst weiterer Zusatz von Ammoniak erzeugt Fällung von Knallgold.

Ebenso kann man glatt das Kaliumsalz $AuCl_4K$ erhalten, wenn man eine Goldchloridlösung mit 1 Äquiv. *Kalilauge* versetzt und dann eindampft. Setzt man aber weiter Lauge zu, so zeigt sich keinerlei sichtbare Änderung (etwa Fällung), und die Flüssigkeit *reagiert nach wie vor sauer* (durch Tüpfeln auf Lackmuspapier geprüft) so lange, bis etwa $2^1/_2$ Äquiv. im ganzen zugegeben sind. Dann bleibt die Lösung neutral bis zur Zugabe von etwa $3^1/_2$ Äquiv., erst weiteres Alkali verursacht alkalische Reaktion — ohne Fällung, aber unter teilweisem Verblassen der anfänglich gelben Lösung.

Dies Verhalten ist sehr merkwürdig und mit der gewöhnlichen Annahme, daß $AuCl_4H$ eine einbasische Säure sei und daß die Au-Cl-Bindung kaum hydrolysiert wird,

[1]) Sondern immer durch Zugabe des betreffenden Chlormetalls zur Goldlösung und nachträgliches Eindampfen.

Digitized by Google

schwer verträglich.[1]) Es paßt dazu die Beobachtung von Kohlrausch[2]), wonach eine sehr verdünnte Lösung von $AuCl_4H$ sich nach ihrer Leitfähigkeit verhält wie eine Lösung von 4 Mol. Salzsäure. Jedenfalls verdienen diese Verhältnisse noch eine nähere Untersuchung.

Das Chloridknallgold,
Gemisch von $Au_2O_3.3NH_3$ *und* $HN:[Au(NH_2)Cl]_2$.

Analysen. Die hier angeführten Bestimmungen hatten hauptsächlich den Zweck, zu entscheiden, in welcher Form der chlorhaltige Anteil in dem gewöhnlichen Knallgold vorhanden ist. Um einigermaßen deutliche Zahlen zu erhalten, wurden verschiedene Produkte mit nicht zu kleinem Chlorgehalt untersucht. Dieselben waren mit einem Überschuß von Ammoniak hergestellt, zur Analyse kurz mit kaltem Wasser gewaschen und mit Alkohol und Äther getrocknet.

I. Zur Bestimmung der absoluten Zusammensetzung der scharf getrockneten Substanz wurde eine Probe b) in lufttrockenem Zustande[3]) analysiert, während eine andere Probe a) zur Ermittlung des Wassergehalts mit Kaliumsulfat gemischt[4]) und über Phosphorpentoxyd zur Konstanz getrocknet wurde.

a) 0,1332 g, lufttrocken, verloren über P_2O_5 im Vakuum 0,0082 g.

---

[1]) Man müßte denn für die dem Aurat zugrunde liegende „Goldsäure" eine merkwürdige Stärke annehmen, die wiederum mit den sonstigen Erfahrungen im Widerspruch steht.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **33**, 272 (1900).

[3]) Die absolute Zusammensetzung der „lufttrockenen" ist hier wie auch bei den späteren knallgoldartigen Präparaten nicht ganz konstant, sondern erstens *schwankt* ihr (geringer) hygroskopischer Wassergehalt mit der Luftfeuchtigkeit, außerdem aber spielt wegen der langsamen *kontinuierlichen* Abgabe von Hydratwasser auch das „Alter" eine Rolle. Darum mußten bei Parallelbestimmungen die Proben immer „gleichzeitig" entnommen werden.

[4]) Wegen der Beimischungen vgl. die Analyse des Sesquiamminaurioxyds im Abschnitt III.

Digitized by Google

b) 0,1418 g desselben Präparats, zur gleichen Zeit abgewogen, gaben 0,1053 g Au, 8,1 ccm $^n/_{10}$-NH_3 (= 0,0138 g) und 2,45 ccm $^n/_{10}$-Cl (= 0,0087 g);
also Au : N : Cl = 5,34 : 8,1 : 2,45 = 1,0 : 1,52 : 0,46.

Aus Ia berechnet sich für die *Substanz Ib* ein Wassergehalt von 0,0087 g, d. h. ein *Trockengewicht von 0,1331 g.*

Die Summe von Au, NH_3 und Cl ist 0,1278 g, es bleibt also noch eine *Differenz* von 0,0053 g, die, als Sauerstoff in Rechnung gesetzt, *0,33 mg-Atomen O* entspricht. Da die Substanz *0,534 mg-Atome Gold* enthält, so käme also lange nicht 1 Atom O auf 1 Atom Au.

Dieser niedrige Sauerstoffgehalt muß eine Folge des Chlorgehalts sein, denn der *chlorfreie Anteil* des Gemischs kann nichts anderes sein als das *Sesquiamminaurioxyd,* in das bei fortschreitender Chlorentziehung das Produkt schließlich ja vollständig übergeht, und für welches, wie in Abschn. III gezeigt wird, die Zusammensetzung $Au_2O_3.3NH_3$ feststeht.

Setzt man zunächst willkürlich an, daß der chlorhaltige Bestandteil ganz sauerstofffrei ist und auf 1 Atom Gold 1 Atom Chlor enthält, d. h. die Zusammensetzung $Au_2Cl_2(NH_2)_2NH$ hat, so erhält man:

	Au	N	Cl
im ganzen gefunden (mg-At.)	0,534	0,81	0,245
auf $Au_2Cl_2(NH_2)_2NH$ . . .	0,245	0,37	0,245
chlorfreier Rest	0,289	0,44	0

Bringt man den Stickstoff nach dieser neuen Auffassung als $\Sigma\ (NH_3 + NH_2 + NH) = 0{,}0133$ g in Rechnung, so gibt die Summe der gef. Anteile 0,1273 g; die *Differenz* vom Gesamtgewicht ist 0,0058 g, d. h. *nicht ganz 0,4 mg-At. O, auf 0,29 mg-At. Au*: also gerade *$1^1/_2$ O auf 1 Au* (und $1^1/_2$ N), wie die erwartete Zusammensetzung $Au_2O_3.3NH_3$ des chlorfreien Anteils verlangt.[1]) Daraus kann man

[1]) Genau genommen müßten 0,0069 g O vorhanden sein; wenn man aber bedenkt, daß die Analyse schließlich doch indirekt ist und der Sauerstoff als „Rest" bei einer ganzen Menge von einzeln bestimmten Bestandteilen gefunden wird, so muß der gefundene Wert durchaus befriedigen. Jedenfalls paßt keine andere, plausible Annahme so gut zu den gefundenen Zahlen; die später, im Abschnitt IV, angeführte Analyse des Nitratknallgolds stimmt übrigens noch besser.

Digitized by Google

rückwärts schließen, daß die erst willkürlich gemachte Annahme richtig ist; *der chlorhaltige Anteil des Knallgolds ist* wirklich *sauerstofffrei* und hat die Zusammensetzung *Diamido-imido-diaurichlorid* oder vielleicht besser *Imido-bis-amidogoldchlorid.*

$$Cl(NH_2)Au.NH.Au(NH_2)Cl.$$

II. Das Knallgold wurde ohne Beimischung getrocknet (in einem verschließbaren Wägeglas) und dann die ganze Portion direkt analysiert. Bei dem nicht so explosiven Chloridknallgold ist dies relativ ungefährlich.

0,1684 g, lufttrocken, verloren im Vakuum über Phosphorpentoxyd 0,0146 g, entsprachen also 0,1538 g Trockensubstanz; darin wurde gefunden 0,1222 g Au, 9,7 ccm $^n/_{10}$-NH_3 (= 0,0165 g) und 2,55 ccm $^n/_{10}$-Cl (= 0,0091 g);
also Au : N : Cl = 6,2 : 9,7 : 2,55 = 1,0 : 1,56 : 0,41.

Führt man die Rechnung durch wie in Analyse I, so bleiben schließlich für den chlorfreien Anteil auf 0,365 mg-At. Au noch 0,0065 g = 0,41 mg-At. O als Differenz übrig. Das Resultat ist also jedenfalls wieder so zu deuten wie in I., es ist allerdings etwas ungenauer. (Vgl. die Anm. bei I.)

III. Ausführung genau wie in II.

0,2062 g, lufttrocken, verloren über P_2O_5 im Vakuum 0,0174 g, entsprachen also 0,1888 g Trockensubstanz; darin wurde gefunden 0,1508 g Au, 11,8 ccm $^n/_{10}$-NH_3 und 3,2 ccm $^n/_{10}$-Cl;
also Au : N : Cl = 7,7 : 11,8 : 3,2 = 1,0 : 1,53 : 0,42.

Die weitere Auswertung führt zn demselben Ergebnis wie die früheren Analysen.

Unter der zulässigen Annahme (vgl. die Analysen in Abschn. III), daß in der lufttrockenen Substanz der chlorfreie Anteil als Sesquiamminaurihydroxyd $2Au(OH)_3.3NH_3$ vorlag, also pro Atom Gold $1^1/_2$ Mol. Hydratwasser enthielt, kann man aus dem Gesamt-Trockenverlust berechnen, daß der chlorhaltige Anteil noch 1 Mol. Wasser auf 1 Atom Gold enthielt, entsprechend der Zusammensetzung $2AuOCl.3NH_3$, *Sesquiamminaurylchlorid*:

Bei Analyse II bleiben auf 0,255 mg-At. Au (des chlorhaltigen Anteils) noch 4,7 mg, d. i. 0,26 mg-Mol. H_2O übrig, bei III auf

Digitized by Google

0,32 mg At Au 5,3 mg, d. i. 0,29 mg-At. H_2O. Bei I bliebe allerdings bedeutend weniger, etwa $^1/_4$ H_2O auf 1 Au, dies ist aber jedenfalls so zu deuten, daß der gesamte Hydratwassergehalt bereits geringer geworden ist, das Minus verteilt sich demnach auf die beiden Bestandteile.

Verhalten. Den früheren ausführlichen Beschreibungen und dem in dieser Arbeit in anderem Zusammenhang Angeführten ist hier nur wenig hinzuzufügen. Bekanntlich löst sich Auriknallgold in *Salzsäure* (in der Kälte sehr langsam, beim Erhitzen rascher) auf zu Goldchlorid. Unmittelbar nach Zugabe der Säure, bevor Lösung eintritt, erleidet das Knallgold eine bedeutende *Farbaufhellung.* Es schien nicht ausgeschlossen, daß dabei durch Addition von Salzsäure Körper entständen von der Zusammensetzung $AuCl_3.NH_3$ bzw. $AuCl_2(NH_2).NH_3$, die also gewissermaßen Analoga des schmelzbaren Präzipitats wären. Der Versuch, das hellgelbe Produkt zur Analyse durch bloßes Abpressen zu isolieren, führte jedoch zu unerfreulichen Körpern. Darum konnten nur „ausgewaschene" Präparate zur Analyse gelangen:

Bei Nr. I war das Knallgold nur kurze Zeit mit etwa 2prozentiger Salzsäure behandelt, so daß kaum Gold in Lösung ging, dann mit Wasser neutral gewaschen, wobei die ursprüngliche braungelbe Farbe wiederkehrte. Präparat II war mit stärkerer Salzsäure erhalten, so daß schon wesentliche Mengen Gold in Lösung gegangen waren. Nr. I explodierte schwach beim Erhitzen, II verpuffte nur mehr.

I. In ungewog. Menge, lufttrocken, 0,1298 g Au, 9,1 ccm $^n/_{10}$-NH_3, 6,8 ccm $^n/_{10}$-Cl;
also Au : N : Cl = 6,6 : 9,1 : 6,8 = 1,0 : 1,38 : 1,03.

II. 0,1979 g, einige Tage über H_2SO_4 getrocknet, gaben 0,1425 g Au, 8,6 ccm $^n/_{10}$-NH_3, 10,15 ccm $^n/_{10}$-Cl;
also Au : N : Cl = 7,2 : 8,6 : 10,15 = 1,0 : 1,19 : 1,41.

Die Präparate, in denen also mit zunehmendem Gehalt an Chlor der Stickstoff (aber langsamer) abnimmt, tragen den Charakter von Zersetzungsprodukten. Es ist aber vielleicht kein Zufall, daß in Nr. I Au : Cl = 1 : 1 ist;

Digitized by Google

vgl. ähnliche Erfahrungen bei dem Monoamminaurioxyd (Abschn. III).

Durch Einwirkung von *Chlorammonium*-Lösung nimmt das Knallgold in der Kälte je nach der Konzentration wechselnde Mengen von Chlor auf; aus gesättigter Lösung außerdem noch Ammoniak, letzten Endes anscheinend unter Bildung von Diamidogoldchlorid.[1])

Wenn man hingegen mit konzentrierter Salmiaklösung im offenen Gefäß längere Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, so geht schließlich alles Knallgold in Lösung als $AuCl_4(NH_4)$, unter Entweichen von Ammoniak. Dieser Vorgang ist die Umkehrung der Bildung des Knallgolds:

Goldchlorid[2]) + Ammoniak $\rightleftarrows$ Knallgold + Salmiak.

Die umgekehrte Veränderung, den Übergang in den ammoniakreicheren Typus, erleidet das Knallgold, wenn man es in einer gesättigten Lösung von *Ammonnitrat* suspendiert *und Ammoniak* (nicht zu viel) einleitet. Es geht allmählich vollständig in Lösung, und aus der farblosen Flüssigkeit krystallisiert das (in Abschn. IV beschriebene) Tetramminaurinitrat. Da man aus diesem durch Chloride wieder Knallgold erhält, so ist die Reihe Goldchlorid $\longrightarrow$ Knallgold $\longrightarrow$ Tetramminsalz, und zurück, vollständig.

In einer mäßig konzentrierten Lösung von *Rhodanammonium* löst sich das Knallgold bereits in der Kälte glatt auf; in konzentrierter *Jodkalium*-Lösung in der Kälte nur langsam, schneller bei gelindem Erwärmen.

All diese Reaktionen sind mit frisch gefälltem, noch feuchtem Knallgold angestellt; getrocknete oder gar enthydratisierte Präparate reagieren viel träger.

Diamidogoldchlorid, $Au(NH_2)_2Cl$.

In 100 ccm kalt gesättigte Chlorammonlösung leitet man Ammoniakgas bis zum Gesamtvolum von etwa 150 ccm.

[1]) Vgl. bei dem Chloridknallgold aus Tetramminsalz + Chlormetall, Abschn. IV.

[2]) Bzw. das Ammoniumsalz $AuCl_4(NH_4)$.

Digitized by Google

Dazu fügt man eine Lösung von 40 ccm $^n/_5$-$AuCl_4H$, in der noch 12 g Chlorammon gelöst sind. Der allmählich sich ausscheidende Niederschlag wird nach 1 bis 2 Tagen in dünner Schicht auf ein gehärtetes Filter abgesaugt, dann — ohne Auswaschen! — schnell an der Filterpresse abgepreßt, sofort auf Ton gestrichen und etwa 1 Tag an der Luft getrocknet. Die Analysen[1]) sind alle mit Proben verschiedener Darstellung ausgeführt.

a) *Lufttrockene Substanzen.*

I. 0,2870 g gaben 0,1915 g Au, 21,2 ccm $^n/_{10}$-NH_3 u. 11,4 ccm $^n/_{10}$-Cl.
II. 0,2915 „ „ 0,1978 „ „ , 21,9 „ „ „ „ 11,9 „ „ „
III. 0,1887 „ „ 0,1266 „ „ , 13,85 „ „ „ „ 7,25 „ „ „
IV. 0,2537 „ „ 0,1706 „ „ , 18,5 „ „ „ „ 10,1 „ „ „

Gef. Au : N : Cl
I. 9,7 : 21,2 : 11,4 = 1,0 : 2,18 : 1,17.
II. 10,05 : 21,9 : 11,9 = 1,0 : 2,19 : 1,19.
III. 6,4 : 13,85 : 7,25 = 1,0 : 2,15 : 1,13.
IV. 8,65 : 18,5 : 10,1 = 1,0 : 2,14 : 1,16.

b) Zur *Bestimmung der absoluten Zusammensetzung* diente die Substanz von Analyse IV. Rechnet man (als Durchschnitt aus 0,14 und 0,16) 0,15 Moleküle Chlorammon auf 1 Atom Gold, so ergibt sich ein Gehalt von 0,0069 g Chlorammon, die *0,2537 g Rohsubstanz* entsprachen also *0,2468 g salmiakfreiem, lufttrockenem Produkt*, mit Au : N : Cl = 1 : 2 : 1.

Weiterhin verloren 0,2072 g *derselben* lufttrockenen Substanz, zur gleichen Zeit abgewogen, im Vakuum über Phosphorpentoxyd 0,0135 g. Im Rückstand[2]) war Au : N noch = 1 : 2.

Auf die 0,2537 g der Analyse IV berechnen sich

[1]) Zur Analyse wurde mit schwefliger Säure auf dem Wasserbade reduziert, und im Filtrate vom Gold das Ammoniak durch halogenfreie Lauge abdestilliert, im Rückstand das Chlor nach Volhard titriert.

[2]) Das getrocknete Produkt ist sehr hygroskopisch, wurde darum nicht direkt zur Analyse verwandt. Ein kleiner Verlust von Ammoniak beim Trocknen scheint darauf hinzudeuten, daß vielleicht in geringem Maße ein Übergang von Diamidogoldchlorid $Au(NH_2)_2Cl$ in Diamido-imido-diaurichlorid $Cl(NH_2)Au.NH.Au(NH_2)Cl$ + Ammoniak stattfindet.

Digitized by Google

also *0,0165 g Trockenverlust.* Nach Abzug von Salmiakgehalt und Wasser bleiben *0,2303 g trockener, reiner Substanz.* Rechnet man den gefundenen Goldgehalt (0,1706 g) darauf um, so ergibt sich:

	Ber. für $Au(NH_2)_2Cl$	Gef.
Au	74,49	74,06

Also liegt *wasserfreies* Diamidogoldchlorid vor.

Für die wasserhaltigen Substanzen I bis IV, nach Abzug des Chlorammons (0,17, 0,19, 0,14 u. 0,15 Mol. auf 1 At. Au), ergeben sich die Werte:

	Ber. für	Gef.			
	$Au(NH_2)_2Cl + H_2O$	I	II	III	IV
Au	69,74	68,84	70,33	68,85	69,11,

die ganz gut auf die Formel $Au(NH_2)_2Cl + H_2O$, d. h. $AuOCl.(NH_3)_2$, *Diamminaurylchlorid*, stimmen.

Das Diamidogoldchlorid ist auch in scharf getrocknetem Zustande nicht explosiv, sondern es verpufft nur schwach beim Erhitzen. Nach den Erfahrungen beim Sesquiamminaurihydroxyd (Abschn. III) wäre es nicht ausgeschlossen, daß der Salmiakgehalt der Produkte die Explosivität verdeckt; da man aber bei dem Ammingoldhydroxyd etwa 20 Proz. Salmiak braucht, um die Explosivität zu verdecken, die Präparate des Diamidogoldchlorids hingegen nur rund 3 Proz. enthalten, kann man wohl schließen, daß auch das reine Diamidogoldchlorid höchstens schwach explosiv ist.

Die *Veränderung*, die das Diamidogoldchlorid *beim Auswaschen* erleidet, ergibt sich aus der Analyse eines Präparates, das einigemal mit Wasser ausgewaschen war (ursprünglich dasselbe Produkt wie von Analyse IV):

0,1724 g, lufttrocken, gaben 0,1254 g Au, 11,1 ccm $^n/_{10}$-NH_3 und 4,9 ccm $^n/_{10}$-Cl;

also gefunden	Au : N : Cl = 6,4 : 11,1 : 4,9
für $Au(NH_2)_2Cl$ berechnet	6,4 : 12,8 : 6,4
Differenz	1,7 1,5

Es ist also beim Auswaschen mehr Ammoniak als Chlor ausgetreten. Das stimmt überein mit dem Ergebnis

Digitized by Google

des im nächsten Abschnitt (II, E) beschriebenen ausführlichen Versuchs. Das Produkt war schwach explosiv.

In der ganz hellgelb gefärbten, stark ammoniakalischen, chlorammonhaltigen *Mutterlauge* des Diamidogoldchlorids sind noch beträchtliche Mengen *Gold in Lösung*, die auch nach längerem Stehen nicht ausfallen. Zur quantitativen Bestimmung wurde die Lösung auf dem Wasserbade — nach Zugabe von Wasser — eingedampft bis zum Vertreiben des Ammoniaks, wobei Fällung von Knallgold eintrat. Dasselbe wurde mit Salzsäure gelöst und das Gold durch SO_2 gefällt. Gefunden einmal in 40 ccm Lösung 0,0362 g Au, ein andermal in 150 ccm 0,1180 g, d. h. beide Male ungefähr entsprechende Mengen. Als was das Gold in Lösung ist, bleibt vorläufig unentschieden.

II. Einwirkung von Ammoniak und von Wasser auf die chlorhaltigen Produkte: Gleichgewichte.

A. Einwirkung von Ammoniak auf das Chlorid-Knallgold.

Das Knallgold wurde meist erst im Schüttelgefäß aus Goldchloridlösung mit Ammoniak hergestellt, weil auf diese Weise die Menge an Gold und Chlor am genauesten festzulegen war. Die Fällung des Goldes ist praktisch vollständig, der Goldgehalt des Niederschlags war somit konstant. Die Versuche sind z. T. im Thermostaten bei 25° ausgeführt, z. T. bei „Zimmertemperatur". Die Resultate sind dieselben.

I. Versuchsreihe.

10,0 ccm $AuCl_4H$-Lösung, mit 0,2142 g Au und 42,7 ccm $^n/_{10}$-Cl, + 20,0 ccm 1n-NH_3, also Gesamtvolum 30,0 ccm. Jedesmal 20,0 ccm entnommen und darin Cl bestimmt; mit 1n-NH_3 wieder auf 30,0 aufgefüllt. Verdünnungsschema 30 — 20 + 20.

Temperatur 25° (Thermostat). Die angegebenen Zeiten bedeuten die seit der letzten Auffüllung verstrichenen Tage.

Digitized by Google

Tabelle Ia.

Nr.	Zeit (Tage)	Cl in 20 ccm	Nr.	Zeit (Tage)	Cl in 20 ccm
1	4	25,0 [1])	7	2	0,4
2	5	9,0	8	2	0,25
3	3	3,7	9	1	0,15
4	2	1,85	10	1	0,05
5	1	1,05	11	1	< 0,05
6	1	0,65			Σ 42,15

Anfangs setzte sich der Niederschlag sehr langsam ab, darum mußte längere Zeit bis zur Probenahme gewartet werden.

Die Beziehung zwischen Chlorgehalt in Lösung und im Niederschlag ergibt sich aus der folgenden Tabelle, deren Einrichtung ohne weiteres klar ist. Die laufenden Nummern entsprechen der vorhergehenden Tabelle.

Tabelle Ib.

Nr.	Im ganzen vorhandenes Cl	Cl in Lösung			Cl im Niederschlag	
		in 20 ccm, zur Titration *entfernt*	in 10 ccm	im ganzen (in 30 ccm)	(auf 0,2142 g Au)	Atome auf 1 At. Au
1	42,7	25,0	12,5	37,5	5,2	0,48
2	17,7	9,0	4,5	13,5	4,2	0,385
3	8,7	3,7	1,85	5,55	3,15	0,29
4	5,0	1,85	0,9	2,75	2,25	0,21
5	3,15	1,05	0,5	1,55	1,6	0,15
6	2,1	0,65	0,3	0,95	1,15	0,105
7	1,45	0,4	0,2	0,6	0,85	0,08
8	1,05	0,25	0,125	0,35	0,7	0,065
9	0,8	0,15	0,075	0,25	0,55	0,05

Durch Einzeichnung in ein Koordinatensystem erhält man die im allgemeinen Teil (Seite 128) wiedergegebene Kurve. Analyse und Beschreibung des erhaltenen chlorfreien Produkts [2]) folgen später.

[1]) Die angegebenen unbenannten Zahlen bedeuten hier und im folgenden immer ccm $^n/_{10}$-Lösung, also Zehntel mg-Atome.

[2]) Bei den Versuchsreihen I bis IV ist es durchgängig dasselbe Sesquiamminaurihydroxyd $2Au(OH)_3 . 3NH_3$.

Digitized by Google

Die beiden folgenden Versuchsreihen II und III sind mit gleichen Mengen Goldchlorid unter ganz gleichen Bedingungen (Gesamtvolum und Verdünnungsschema) ausgeführt, nur das eine Mal in 1n-Ammoniak, das andere Mal in etwa 15n-Ammoniak.

II. Versuchsreihe.

10,0 ccm $AuCl_4H$-Lösung, mit 0,4072 g Au und 81,25 ccm $^n/_{10}$-Cl, + 50,0 ccm 1,35n-NH_3 (so daß die Lösung nach erfolgter erster Umsetzung gerade 1-normal ist in bezug auf freies Ammoniak), also Gesamtvolum 60,0 ccm. Cl jedesmal in 40,0 ccm bestimmt, mit 1n-NH_3 wieder auf 60,0 aufgefüllt. Verdünnungsschema also 60 — 40 + 40. Zimmertemperatur.

Tabelle IIa.

Nr.	Zeit (Tage)	Cl in 40 ccm
1	10	47,5
2	3	17,3
3	4	7,0
4	3	3,4
5	4	2,0

Der Versuch wurde hier unterbrochen und chlorhaltige Ammoniaklösung zugesetzt, um wieder Chlor in den Niederschlag hineinzubringen. Die Chloraufnahme war aber sehr gering.

III. Versuchsreihe.

Genau wie bei II, aber mit konzentriertem Ammoniak. Schema 60 — 40 + 40. Zimmertemperatur.

Die Werte sind mit denen von Tabelle IIa — soweit dort bestimmt — durchaus übereinstimmend. Die kleine Differenz in Nr. 4 ist jedenfalls durch einen Titrationsfehler bedingt [wie ja überhaupt im ganzen 81,5 ccm $^n/_{10}$-Cl abgespalten wurden, während nur 81,25 ccm ursprünglich vorhanden waren]. Daraus folgt, daß es auch

Digitized by Google

Tabelle IIIa.

Nr.	Zeit (Tage)	Cl in 40 ccm	Nr.	Zeit (Tage)	Cl in 40 ccm
1	10	47,5	9	4	0,45
2	3	17,3	10	2	0,3
3	2	7,0	11	2	0,2
4	3	3,5	12	3	0,15
5	2	2,0	13	3	0,125
6	2	1,3	14	3	< 0,1
7	3	0,85	15	3	< 0,05
8	4	0,675			Σ 81,5

rein präparativ keinen Wert hat, die Chlorabspaltung durch konzentriertes Ammoniak zu bewirken, wie es die alten Autoren versuchten. Der einzige Vorteil ist vielleicht ein schnelleres Absitzen. Die folgende Tabelle IIIb ist ganz wie Ib eingerichtet und enthält die Auswertung von IIIa.

Tabelle IIIb.

Nr.	Im ganzen vorhandenes Cl	Cl in Lösung			Cl im Niederschlag	
		in 40 ccm, zur Titration *entfernt*	in 10 ccm	im ganzen (in 60,0 ccm)	(auf 0,4072 g Au)	Atome auf 1 At. Au
1	81,25	47,5	11,9	71,25	10,0	0,485
2	33,75	17,3	4,3	25,95	7,8	0,38
3	16,45	7,0	1,75	10,5	5,95	0,29
4	9,45	3,5	0,9	5,25	4,2	0,205
5	5,95	2,0	0,5	3,0	2,95	0,145
6	3,95	1,3	0,325	1,95	2,0	0,10
7	2,65	0,85	0,2	1,3	1,35	0,065
8	1,8	0,675	0,15	1,0	0,8	0,04
9	1,125	0,45	0,1	0,675	0,45	0,02
10	0,675	0,3	0,075	0,45	0,225	0,01
11	0,375	0,2	0,05	0,3	0,075	< 0,005

Bei der Einzeichnung in das Koordinatensystem deckt sich die Kurve sehr gut mit derjenigen von Tabelle Ib; für Versuchsreihe II gilt dann naturgemäß dasselbe; und die gleiche gute Übereinstimmung ergaben andere, einzeln bestimmte Werte, in der Figur mit ⊙ bezeichnet.

Digitized by Google

B. Einwirkung von Ammoniak auf Diamidogoldchlorid.

IV. Versuchsreihe.

Angewandt 1,5398 g lufttrockenes Produkt mit 1,037 g Au und 56,7 ccm $^{n}/_{10}$-Cl. Mit 1 n-Ammoniak auf 71,5 ccm aufgefüllt. In Nr. 1—11 im Thermostaten bei 25°, später bei Zimmertemperatur. Das Gleichgewicht stellte sich — vgl. Nr. 1—3 — ziemlich langsam ein, daher wohl die anfängliche Abweichung von der „Kurve" (vgl. unten).

Tabelle IV a.

Nr.	Zeit (Tage)	entnommen ccm	Cl im Entnommenen	1 n-NH_3-Lösung zugefügt ccm	bleibendes Volum ccm
1	1	10,0	4,55	0	61,5
2	1	10,0	4,6	0	51,5
3	1	20,0	9,3	20,0	51,5

Jetzt weiter immer 20,0 ccm Lösung entnommen und 20,0 ccm 1 n-NH_3 nachgefüllt. Schema 51,5 — 20 + 20.

Nr.	Zeit (Tage)	Cl in 20,0 ccm	Nr.	Zeit (Tage)	Cl in 20,0 ccm
4	2	6,6	23	4	0,45
5	2	4,8	24	1	0,45
6	2	3,65	25	1	0,4
7	1	2,8	26	1	0,4
8	1	2,25	27	4	0,35
9	1	1,85	28	1	0,35
10	1	1,55	29	2	0,3
11	1	1,35	30	1	0,2
12	70	1,35	31	3	0,2
13	4	1,2	32	2	0,2
14	2	1,05	33	2	0,2
15	5	0,85	34	2	0,2
16	5	0,8	35	3	0,15
17	1	0,75	36	2	0,15
18	1	0,65	37	2	0,1
19	2	0,55	38	2	< 0,1
20	16	0,55	39	2	< 0,1
21	1	0,5	40	3	0,05
22	2	0,45			Σ 56,35

Digitized by Google

Tabelle IVb ist aus IVa berechnet, genau wie die früheren entsprechenden.

Tabelle IVb.

Nr.	Im ganzen vorhandenes Cl	Cl in Lösung			Cl im Niederschlag	
		in 20 ccm, zur Titration *entfernt*	in 10 ccm	im ganzen (in 51,5 ccm)	(auf 1,037 g Au)	Atome auf 1 At. Au
3	47,5	9,3	4,65	23,95	23,55	0,45
4	38,2	6,6	3,3	17,0	21,2	0,40
5	31,6	4,8	2,4	12,35	19,25	0,365
6	26,8	3,65	1,825	9,4	17,4	0,33
7	23,15	2,8	1,4	7,2	15,95	0,305
8	20,35	2,25	1,125	5,8	14,55	0,275
9	18,1	1,85	0,925	4,75	13,35	0,255
10	16,25	1,55	0,775	4,0	12,25	0,23
11	14,7	1,35	0,675	3,5	11,2	0,21
12	13,35	1,35	0,675	3,5	9,85	0,185
13	12,0	1,2	0,6	3,1	8,9	0,17
14	10,8	1,05	0,525	2,7	8,1	0,155
15	9,75	0,85	0,425	2,2	7,55	0,145
16	8,9	0,8	0,4	2,05	6,85	0,13

Über die Abweichung der Werte Nr. 3—11 von den erwarteten ist bereits das Nötige gesagt.

Ein anderer, nicht bis zu Ende durchgeführter Versuch mit Diamidogoldchlorid, bei dem etwas länger auf die Einstellung des Gleichgewichts gewartet wurde, ergab sofort reguläre Werte:

In 10,0 ccm Lösg. 1,125 ccm $^n/_{10}$-Cl; im Niederschl. 0,2375 At. Cl auf 1 Au
„ 10,0 „ „ 0,75 „ „ „ „ 0,1775 „ „ „ 1 „.

C. Einwirkung von Ammoniumchlorid auf das Sesquiammin-aurihydroxyd $2Au(OH)_3.3NH_3$.

Wie schon erwähnt, gelingt die Chloraufnahme nur in neutraler Lösung.

Digitized by Google

V. Versuchsreihe.

0,3459 g Sesquiamminaurihydroxyd, lufttrocken, mit 72,16 Proz. d. i. 0,2491 g Au, + 25,0 ccm 1,01.$^n/_{10}$-NH_4Cl. Jedesmal in 10,0 ccm Lösung das NH_3 und Cl bestimmt; mit 1,01.$^n/_{10}$-NH_4Cl wieder auf 25,0 aufgefüllt. Verdünnungsschema 25 — 10 + 10. Thermostat bei 25°.

Tabelle V.

Nr.	Zeit (Tage)	in 10,0 Lösung NH_3	in 10,0 Lösung Cl	Nr.	Zeit (Tage)	in 10,0 Lösung NH_3	in 10,0 Lösung Cl
1	3	9,75	8,55	7	2	10,1	9,85
2	3	9,9	9,0	8	2	10,15	9,95
3	2	10,15	9,35	9	1	10,15	10,0
4	1	10,1	9,5	10	1	10,1	10,0
5	1	10,15	9,65	11	1	10,15	10,05
6	2	10,15	9,75	12	1	—	10,05
							Σ 115,7
			in den übrigen 15,0 ccm Lösung noch				15,1
			also im ganzen in Lösung				130,8

Vor den einzelnen Probeentnahmen war natürlich noch kein Gleichgewicht erreicht wie bei den früheren Versuchen, sondern sie sollen nur das Fortschreiten der Chloraufnahme zeigen. Bei Nr. 11 und 12 ist aber jedenfalls die Grenze der Aufnahme fast erreicht. Der Chlorgehalt des Niederschlags ergibt sich als Differenz des zugesetzten und des in Lösung gebliebenen Chlors zu 5,7 ccm $^n/_{10}$-Cl; auf 1 Atom Gold kommen somit 0,45 Atome Chlor in Berührung mit einer $^n/_{10}$-Salmiaklösung. Wichtig ist, daß nur Chlor und (fast) kein Ammoniak aufgenommen ist.

In einem andern Falle, in dem ein etwas trockeneres Knallgold mit 74,15 Proz. Au angewandt wurde, war die Chloraufnahme aus $^n/_{10}$-NH_4Cl-Lösung träger und etwas geringer, sie betrug 4,15 ccm $^n/_{10}$-Cl auf 0,2500 g Au, oder 0,325 Atome Cl auf 1 Atom Au.

Auch aus Chlorkaliumlösung wurde Chlor aufgenommen, jedoch erheblich weniger bzw. langsamer als

Digitized by Google

aus Chlorammonlösung. Jedenfalls wirkt das entstehende Alkalihydroxyd hinderlich.

D. Einwirkung von Wasser auf Chlorid-Knallgold.

1. In der Kälte. Goldchloridlösung wurde mit überschüssigem Ammoniak gefällt, das Knallgold einige Male mit Wasser dekantiert, hernach mit Wasser auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und ganz wie früher von Zeit zu Zeit der Chlorgehalt der Lösung festgestellt. Der erst gelbbraune Niederschlag wurde allmählich mißfarbig und nahm eine höchst unangenehme kolloidale Beschaffenheit an (in Farbe und Habitus etwa einer aufgeschlämmten Hefe gleichend), so daß nach dem Umschütteln jedesmal 8—10 Tage stehen gelassen werden mußte zur Klärung. Der Chlorgehalt wurde bald sehr gering und war nach $3^1/_2$ Monaten auf 0,05 ccm $^n/_{10}$-Cl in 10,0 ccm Lösung gesunken. Eine ungewogene Probe des Knallgolds ergab jetzt:

auf 0,1473 g Au gef. 8,9 ccm $^n/_{10}$-NH_3 und 2,15 ccm $^n/_{10}$-Cl, d. i. Au:N:Cl = 7,5:8,9:2,15 = 1,0:1,19:0,29.

Das Chlor ist also noch lange nicht vollständig abgegeben, außerdem aber ist auch viel Ammoniak (mehr als dem Chlor äquivalent) abgespalten worden, denn der Anfangsgehalt betrug rund 1,5 NH_3 und 0,5 Cl auf 1 Au. Jedenfalls erscheint es nicht möglich, auf diesem Wege zu einer einheitlichen Verbindung zu kommen.

2. In der Wärme. Bei Wasserbad-Temperatur verläuft die Entziehung des Chlors bedeutend glatter und schneller und führt schließlich zu dem Monoamminaurioxyd $Au_2O_3.2NH_3$. Vgl. dieses.

Die Einwirkung von Wasser auf den *Quecksilberpräzipitat* $HgCl(NH_2)$ soll so verlaufen, daß *äquivalente* Mengen von Chlor und Ammoniak abgegeben werden (vgl. theoret. Teil); zur Prüfung, ob die Verhältnisse beim Golde ebenso liegen, mußte eine chlorhaltige Gold-Stickstoffverbindung von definierter Zusammensetzung herangezogen werden. Das führte zur Untersuchung der

Digitized by Google

E. Einwirkung von Wasser auf Diamidogoldchlorid.

VI. Versuchsreihe.

0,6340 g Diamidogoldchlorid mit 0,4303 g Au, 47,6 ccm $^n/_{10}$-NH_3 und 25,9 ccm $^n/_{10}$-Cl (Atomverhältnis Au:N:Cl = 1,0:2,19:1,19) wurden mit 25,0 ccm Wasser bei Zimmertemperatur digeriert. Zeitweise in *je* 10,0 ccm das NH_3 und Cl bestimmt, und mit 20,0 ccm Wasser wieder aufgefüllt. Verdünnungsschema 25−20+20. Auf Erreichung eines Gleichgewichts wurde kein besonderer Wert gelegt, wahrscheinlich war man jedoch nicht weit davon entfernt, vgl. die Differenz zwischen Nr. 10 und 11.

Tabelle VI, 1. Teil.

Nr.	Zeit (Tage)	in je 10,0 ccm Cl	in je 10,0 ccm NH_3	Nr.	Zeit (Tage)	in je 10,0 ccm Cl	in je 10,0 ccm NH_3
1	3	4,1	4,3	7	2	0,15	0,25
2	2	1,7	1,85	8	2	0,15	0,3
3	2	0,9	1,05	9	2	0,1	0,2
4	2	0,55	0,75	10	3	0,1	0,2
5	3	0,4	0,6	11	14	0,15	0,3
6	3	0,3	0,4				

Zur Beschleunigung der sehr langsam verlaufenden Abspaltung wurde jetzt die gleiche Substanz bei einem Gesamtvolum von 50,0 ccm täglich 10 Stunden auf dem Dampfbade digeriert, dann bis zum andern Tage stehen gelassen und in *je* 20,0 ccm das NH_3 und Cl bestimmt. Verdünnungsschema 50−40+40. Zeiten sind nicht angegeben, da sie immer gleich waren. Es dauerte sehr lange, bis die Lösung chlorfrei war.

Die Tabelle zeigt, daß durchgängig etwas mehr Ammoniak als Chlor abgespalten wird, wie früher für ein „ausgewaschenes" Diamidogoldchlorid schon festgestellt wurde.[1]) Der Rückstand war dunkelbraun und explodierte, trocken, schon beim Reiben. Er war chlorfrei.

[1]) Dies berechtigt vielleicht zu der Annahme, daß primär überhaupt nur Ammoniak abgespalten wird, das Chlor erst sekundär durch Hydroxylwirkung.

Digitized by Google

Tabelle VI, 2. Teil.

Nr.	in je 20,0 ccm		Nr.	in je 20,0 ccm	
	Cl	NH_3		Cl	NH_3
12	1,05	1,15	24	0,1	0,2
13	0,65	0,65	25	0,1	0,2
14	0,5	0,5	26	0,1	0,15
15	0,35	0,4	27	0,1	0,15
16	0,275	0,4	28	0,05	0,15
17	0,225	0,3	29	0,1	0,15
18	0,2	0,25	30	0,1	0,15
19	0,2	0,25	31	0,05	0,1
20	0,2	0,25	32	0,05	0,15
21	0,1	0,25	33	0,05	0,1
22	0,1	0,2	34	$<$ 0,05	0,1
23	0,1	0,2		Σ_{1+2} 13,4	16,3
			also im ganzen entfernt	26,8	33,6

Eine ungewogene Probe des Rückstands wurde mit Salzsäure erwärmt, dabei blieben 0,0904 g Au ungelöst, die Lösung enthielt 0,1841 g Au und 9,6 ccm $^n/_{10}$-NH_3. Das Verhältnis von ungelöstem zu gelöstem Metall ist = 1:2, danach wäre das Gold zweiwertig. Das Verhältnis Gesamt-Gold:Stickstoff = 13,9:9,6 = 3:2. Demnach würde, vorausgesetzt, daß die Verbindung wirklich einheitlich ist, ein Produkt $\overset{II}{Au_3}N_2 + xH_2O$ resp. $3AuO + 2NH_3$ (+ aq ?) vorliegen.

Raschig[1]) hat aus Goldmonoxyd AuO und Ammoniak einen schwarzen explosiven Körper erhalten, dem er die Zusammensetzung Au_3N_2, xH_2O zuschreibt. Derselbe soll jedoch beim Kochen mit Wasser Stickstoff verlieren und in einen Körper mit dem halben Stickstoffgehalt, Au:N = 3:1, übergehen, während das oben erwähnte Produkt diese Eigenschaft nicht zeigt. Im übrigen bliebe noch aufzuklären, woher oben die Reduktion des 3 wertigen Goldes gerade zum 2 wertigen kommt; von einer teilweisen Oxydation des Stickstoffs kann sie nicht herrühren, denn

[1]) Diese Annalen **235**, 352 (1886).

Digitized by Google

der Ammoniakgehalt des Rückstands ist gleich der Differenz zwischen dem des Diamidogoldchlorids und dem abgegebenen Ammoniak.

III. Die Ammingoldoxyde.

A. Das Sesquiamminaurioxyd $Au_2O_3.3NH_3$ *und das Sesquiamminaurihydroxyd*, $2Au(OH)_3.3NH_3$.

Letztere Verbindung ist das Produkt der vollständigen Chlorabspaltung aus dem Chlorid-Knallgold oder aus dem Diamidogoldchlorid durch Ammoniak in der Kälte (Nr. A und B des vorhergehendes Abschnittes). Je nach der Herkunft sind die Präparate verschieden in Farbe und Verteilungszustand, wie schon erwähnt. Ihre Zusammensetzung und das sonstige Verhalten ist jedoch gleich. Anfangs wurde das Produkt von der Ammoniaklösung abgesaugt und direkt auf Ton getrocknet, später hingegen erst mit Wasser gewaschen, dann mit Alkohol und Äther getrocknet — ohne Einfluß auf die Zusammensetzung. Die lufttrockenen Präparate stimmen, wenn nicht zu lange und intensiv getrocknet wurde[1]), recht gut auf die Zusammensetzung $2Au(OH)_3.3NH_3$, *Sesquiamminaurihydroxyd*; die schärfer, bzw. im Vakuum über Schwefelsäure oder über Phosphorpentoxyd getrockneten nähern sich in ihrer Zusammensetzung der Formel $Au_2O_3.3NH_3$.

Die folgenden Analysen, bei denen der Hauptwert auf die relative Zusammensetzung gelegt ist, sind mit Präparaten von ganz verschiedener Herkunft ausgeführt:

I, II, VI, VII, VIII sind aus chlorhaltigem Knallgold wechselnder Darstellung mit *verdünntem*, III mit *konz. Ammoniak*, IV, V, IX aus Diamidogoldchlorid mit verdünntem Ammoniak hergestellt. Substanz V und IX identisch, ebenso VII und VIII.

---

[1]) Entsprechend den *niedrigsten* Werten des gefundenen Goldgehalts. Vgl. Note 3 S. 165.

Digitized by Google

I. 0,2989 g, lufttrocken, gaben 0,2182 Au und 17,65 ccm $^n/_{10}$-NH_3.
II. 0,2091 g, „ „ 0,1509 „ „ 11,9 „ „
III. 0,1380 g, „ „ 0,1024 „ „ 8,05 „ „
IV. 0,1671 g, „ „ 0,1201 „ „ 9,5 „ „
V. 0,1780 g, „ „ 0,1280 „ „ 10,4 „ „
VI. 0,2585 g, „ „ 0,1879 „ .
VII. 0,1056 g 3 Tage über H_2SO_4 ohne Vakuum, gaben 0,0807 Au und 6,45 $^n/_{10}$-NH_3.
VIII. 0,2147 g, 3 Wochen über H_2SO_4 ohne Vakuum, gaben 0,1674 Au und 12,95 $^n/_{10}$-NH_3.
IX. 0,0804 g, 2 Wochen über P_2O_5 im Vakuum, gaben 0,0620 Au und 4,65 $^n/_{10}$-NH_3.

	I	II	III[1])	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Gef. N : Au	1,59	1,55	1,55	1,56	1,60	—	1,57	1,52	1,48
„ % Au	73,02	72,16	74,20	71,96	71,91	72,68	76,4	77,8	77,1

Ber. für $2Au(OH)_3.3NH_3$ 72,02 % Au; für $Au_2O_3.3NH_3$ 79,9 % Au.

Während also bei den lufttrockenen Produkten etwas zu viel Ammoniak gefunden wurde, das jedenfalls „mechanisch" anhaftete, ergaben die scharf getrockneten Proben (VIII und IX) das richtige Verhältnis Au:N = 1:1,5. Die Präparate I bis VI explodierten nicht durch Reibung, wohl aber VII bis IX. Bei langem Liegen an der Luft werden die ersten Präparate auch hoch explosiv, weil sie Hydratwasser abgeben.

Wasserverlust beim Erhitzen; *absolute Zusammensetzung.* Wegen der äußerst explosiven Eigenschaften der scharf getrockneten Produkte wurde die Substanz vor dem Erhitzen mit indifferenten Mitteln vermischt. Dadurch ließ sich die Manipulation durchaus gefahrlos gestalten. Die Vorprüfung ergab, daß Zusatz von Chlorammonium schon in relativ kleinen Mengen die Explosivität aufhebt, und zwar genügen dazu 25 Proz. Zusatz, nicht hingegen 12 Proz. Dabei ist aber jedenfalls eine chemische Reaktion mit im Spiele: Übergang in ein chlorhaltiges Substitutionsprodukt (wie ja bereits mit wäßrigem Chloram-

[1]) Der geringere Wasser-, d. h. größere Goldgehalt dieses Produktes kann nicht von einer „enthydratisierenden" Wirkung des konz. Ammoniaks kommen, vgl. unten „Einwirkung von konz. NH_3", sondern er ist durch längeres Trocknen bestimmt.

Digitized by Google

monium das Diamidogoldchlorid entsteht). Viel schwächer wirkt Kaliumsulfat. Man braucht davon etwa das vierfache Gewicht, um ein nicht explosives Gemisch zu erhalten. Weil bei ihm eine chemische Einwirkung so gut wie ausgeschlossen war, wurde es für die quantitativen Versuche benützt.

Eine gewogene Menge lufttrockener Substanz von bekannter absoluter Zusammensetzung wurde sorgfältig mit reinstem geglühten Kaliumsulfat (etwa 5fache Menge) zerrieben und quantitativ in ein Porzellanschiffchen gebracht. Letzteres konnte in einem Glasrohr, das in einem geschlossenen Asbest-Heizkasten eingebaut war, auf bestimmte Temperaturen geheizt werden. Während des Erhitzens strich ein langsamer trockener Luftstrom durch das Rohr. Die Wägung des Schiffchens geschah in einem verschlossenen Wägeglas, da die trockene Substanz äußerst hygroskopisch ist (die Vernachlässigung dieser Vorsichtsmußregel ist wohl hauptsächlich daran schuld, daß bei den obigen Analysen VIII und IX die gefundenen Goldwerte noch zu niedrig sind!).

1. 0,1649 g lufttrockenes Produkt (mit 72,0 Proz. Au, von Analyse IV), erst 2 Stunden auf 80°, dann noch 3 Stunden auf 80—105° geheizt, verloren 0,0147 g. Gewicht der getrockneten Substanz also 0,1502 g und ihr Goldgehalt $\frac{72{,}0 \cdot 1649}{1502}$ = 79,0 Proz. Ber. 79,9 Proz. für $Au_2O_3 \cdot 3NH_3$.

2. 0,2054 g lufttrockenes Produkt (mit 72,0 Proz. Au, dieselbe Substanz), erst 3 Stunden auf 105—108°, dann noch $2^1/_2$ Stunden auf 100—105° erhitzt, verloren 0,0194 g. Gewicht der getrockneten Substanz also 0,1860 g und ihr Goldgehalt $\frac{72{,}0 \cdot 2054}{1860}$ = 79,5 Proz. (statt 79,9).

Die getrockneten Produkte waren stumpf kakaobraun, nicht dunkelbraun gefärbt und lösten sich — wenn nicht zu hoch erhitzt war! — noch ohne wesentlichen Rückstand in warmer Salzsäure auf. In der getrockneten Substanz von Versuch 2 wurde auf 0,1441 g Au 10,75 ccm $^n/_{10}$-NH_3 gefunden, also Au:N = 1:1,47, d. h. noch wie 1:1,5.

Digitized by Google

Verunreinigungen. Das von Dumas im Knallgold angenommene einwertige Gold ist, wie bereits Raschig festgestellt hat, eine Verunreinigung durch nachträgliche Reduktion. Dieselbe läßt sich vermeiden, wenn man ein von organischen Substanzen freies Ammoniak (aus der Bombe) benützt und Staub u. dgl. sorgfältig fernhält.

Hingegen enthielten sämtliche untersuchte Proben des Sesquiamminaurihydroxyds merkliche Mengen von *Kieselsäure*, die beim Auflösen in Salzsäure als flockig gelatinöser, schmutzig weißer Rückstand hinterbleibt. Natürlich stammt sie aus den Glasgefäßen, von der langen Behandlung mit dem Ammoniak her. In einem Falle wurde gegen 1,5 Proz. SiO_2 gefunden, in der Regel war der Gehalt geringer. Bei den meisten Analysen wurde das Gold nicht erst durch Salzsäure herausgelöst und dann gefällt, sondern sofort mit schwefliger Säure reduziert, wobei natürlich das Siliciumdioxyd als Gold mitgewogen wurde. Der dadurch bedingte Fehler hebt sich, da die Kieselsäure (als Hydrat) auch in der ursprünglichen Substanz mitgewogen wurde, in der prozentischen Zusammensetzung ungefähr heraus, wie leicht zu übersehen.

Eine zweite „Verunreinigung", die fast jedes Knallgold-Präparat enthält, scheint bisher übersehen worden zu sein: Alle Proben desselben, soweit sie ohne besondere Vorsichtsmaßregeln hergestellt sind, geben mit verdünnten Mineralsäuren[1]) eine recht merkliche Gasentwicklung. In dem Gase wurde zunächst ein Oxydationsprodukt des Ammoniaks (parallel gehend mit einer ev. Reduktion des Goldes!), etwa Stickoxydul oder Stickstoff vermutet. Es entpuppte sich jedoch schließlich als *Kohlensäure*, jedenfalls bedingt durch den Carbonatgehalt des Ammoniaks. Dem entsprechend erwies sich ein mit Ammoncarbonat statt mit Ammoniak hergestelltes, auffallend hellgelbes (!)

[1]) Auch mit Chlorammonlösung, was bei den Gleichgewichtsversuchen sich durch Schaumbildung sehr unangenehm bemerkbar machte.

Digitized by Google

Knallgold als besonders stark kohlensäurehaltig, während andererseits durch sehr vorsichtiges Arbeiten mit carbonatfreiem Ammoniak schließlich ein Präperat erhalten werden konnte, das fast kein Gas mehr entwickelte. Bei der langen Dauer des Versuchs konnte ein absoluter Ausschluß der Kohlensäure nicht erreicht werden. Übrigens scheint auch das trockene Produkt Kohlensäure anzuziehen. — Von der dem Ammingoldoxyd analogen Millonschen Base ist es übrigens längst bekannt, daß sie Kohlensäure absorbiert.

Einwirkung von kaltem Wasser. Frisch bereitetes, mit Wasser gewaschenes, noch feuchtes Sesquiamminaurihydroxyd wurde in einem verschlossenen Gefäß mit Wasser digeriert. Allmählich wurde die Flüssigkeit alkalisch (gegen Curcuma). Das Wasser wurde öfters in zunehmenden Zwischenräumen erneuert, die Ammoniakabgabe wurde immer geringer. Als schließlich trotz 14tägigen Digierens das Wasser kaum mehr alkalische Reaktion annahm, wurde das — im Aussehen unveränderte — Produkt analysiert.

In ungewogener Probe gef. 0,1420 g Au und 10,6 ccm $^{n}/_{10}$-NH_3; d. h. Au:N = 7,2:10,6 = 1,0:1,47.

Das Sesquiamminaurihydroxyd wird also von kaltem Wasser selbst bei langdauernder Einwirkung so gut wie nicht zersetzt. Die geringe anfängliche Ammoniakabgabe rührt von den stets vorhandenen kleinen Mengen adsorbierten Ammoniaks. Das mit Wasser behandelte Produkt explodiert, lufttrocken, nur beim Erhitzen, nicht beim Kratzen.

Einwirkung von heißem Wasser. Es wurde analog wie oben, aber auf dem lebhaft siedenden Wasserbad mit öfters erneuertem Wasser digeriert. Die Ammoniakabgabe war viel schneller und größer. Nach längerer Behandlung (20—30 Stunden) wurde bzw. blieb die Flüssigkeit neutral. In zwei ungewogenen Proben wurde das Verhältnis Au:N bestimmt:

Digitized by Google

1. 15^h lang digeriert: Gef. 0,2778 g Au, 15,5 ccm $^n/_{10}$-NH_3; d. h. Au:N = 14,1:15,5.

2. 33^h lang digeriert: Gef. 0,0898 g Au, 4,45 ccm $^n/_{10}$-NH_3; d. h. **Au:N = 4,55:4,45 = 1:1.**

Durch heißes Wasser verliert das Sesquiamminaurihydroxyd also $^1/_3$ seines Stickstoffs und geht über in das später beschriebene Monoamminaurihydroxyd. Dasselbe ist gegen weitere Behandlung mit heißem Wasser beständig, ist dunkel und mißfarbig und explodiert, lufttrocken, schon beim Kratzen. Die Substanz von Bestimmung 2 hinterließ beim Auflösen in Salzsäure eine Spur metallischen Goldes, es war also geringe Reduktion eingetreten, daher wohl auch die Dunkelfärbung.

Einwirkung von konz. Ammoniak. Auch bei dreiwöchigem Stehen nahm das Sesquiamminaurihydroxyd keine wesentliche Menge von Ammoniak auf: Zur Analyse wurde absichtlich nicht mit Wasser, sondern nur mit Alkohol und Äther gewaschen.

0,1530 g, lufttrocken, gaben 0,1115 g Au (= 72,86 Proz.) und 9,2 ccm $^n/_{10}$-NH_3; d. h. Au:N = 5,66:9,2 = 1,0:1,62.

Das Resultat steht in Übereinstimmung mit dem der (zeitlich jüngeren) Analyse III auf S. 183. Das lufttrockene Produkt explodiert nur beim Erhitzen.

Einwirkung von Säuren und Alkalien. Durch *Salzsäure* wird das Sesquiamminhydroxyd (ev. beim Erwärmen) schließlich vollständig gelöst unter Bildung von Goldchlorid. Die hellgelben chlorreichen Zwischenprodukte sind identisch mit den beim Chlorid-Knallgold (s. d.) erhaltenen. Verdünnte *Schwefelsäure* oder *Salpetersäure* verändern hingegen *in der Kälte* nur wenig: Eine Probe blieb mit 1n-Schwefelsäure über zwei Monate lang unter häufigem Umschütteln stehen, das Produkt färbte sich allmählich grünlichbraun. Dann wurde abfiltriert und zur Analyse ausgewaschen, bis das Waschwasser neutral war.

Digitized by Google

In ungewogener Probe gef. 0,2581 g Au, 19,0 ccm $^n/_{10}$-NH_3, 0,0786 g $BaSO_4$ (0,0323 SO_4);

d. h. Au:N:$^1/_2SO_4$ = 13,1:19,0:6,8 = 1:1,45:0,52.

Es war also eine ganz erhebliche Menge Schwefelsäure aufgenommen, das Verhältnis Au:N hingegen noch fast unverändert geblieben.

Das kleine Minus an Stickstoff, d. h. Plus an Gold ist wohl auf geringfügige Reduktion (daher die Dunkelfärbung) zurückzuführen. Das lufttrockene Produkt explodierte nur durch Erhitzen.

Beim *Erwärmen mit verdünnter Salpeter- oder Schwefelsäure* hingegen wird — noch schneller als mit Wasser — reichlich Ammoniak abgespalten, und zwar hört, im Gegensatz zur Wirkung des Wassers, diese Abspaltung *nicht* auf, nachdem das Verhältnis Au:N = 1:1 erreicht ist. Die entstehenden Produkte sind mißfarbig und explodieren bei bloßer Berührung — solange der Ammoniakverlust nicht *zu* weit getrieben ist (vgl. Monoamminaurioxyd, weiter unten). Ebenso wirkt *Alkali*.

Kalte konz. Salpetersäure, sogar 98prozentige, verändert das Sesquiamminaurihydroxyd ebensowenig wie bekanntlich konz. Schwefelsäure; natürlich abgesehen von einer Aufnahme von Salpetersäure.

B. Diammin-triauro-oxyd, $\frac{3}{2}Au_2O.2NH_3$.

Beim Erhitzen auf 100—105° gibt das Sesquiamminaurihydroxyd $2Au(OH)_3.3NH_3$ nur Hydratwasser ab, bleibt im übrigen aber unverändert (vgl. oben); beim vorsichtigen Erhitzen (mit Kaliumsulfat-Zusatz) auf 115—120° tritt hingegen unter erneuter Abgabe von Wasser und außerdem Ammoniak tiefere Zersetzung ein. Die Masse wird schwarz, und das durch Herauslösen des Alkalisalzes mit Wasser abgetrennte, neue Produkt explodiert, lufttrocken, beim bloßen Berühren. Zur Analyse wurde eine ungewogene Probe (samt K_2SO_4) mit verdünnter Salzsäure erwärmt, dabei ging nur ein Teil des Goldes langsam in Lösung, ein Teil blieb als Metall zurück:

Digitized by Google

Gef. 0,0550 g ungelöstes, 0,0280 g gelöstes (= 0,0830 im ganzen) Au, 2,7 ccm $^n/_{10}$-NH_3;

ungelöstes : gelöstem Au = 2:1, also das Gold in Auro-Form.[1])

Gesamt-Au:N = 4,2:2,7 = 3:2.

Dem würde etwa die Formel $Au_3N.NH_3$ entsprechen. Dies kann aber nicht die absolute Zusammensetzung sein, auf Grund der Gewichtsabnahme bei seiner Bildung aus der Auriverbindung. Der quantitative Versuch wurde ganz analog ausgeführt wie die früheren Versuche über die Entwässerung des Sesquiamminaurihydroxyds.

0,304 g Sesquiamminaurihydroxyd mit 73,0 Proz., d.i. 0,222 g Au (entsprechend also 0,278 g trockenem $Au_2O_3.3NH_3$ mit 79,9 Proz. Au) verloren nach 2stündigem Erhitzen auf 100—105° und hernach 2mal 2stündigem Erhitzen auf 115—120° im ganzen 58 mg. Davon kommen 26 mg auf den „Trockenverlust", die übrigen 32 mg auf die Bildung der Auro- aus der Auriverbindung. Für den Übergang

$$3(Au_2O_3.3NH_3) \longrightarrow 2(Au_3N.NH_3) + 9H_2O + 4N + NH_3$$

würde sich eine um 20 mg größere Abnahme berechnen.

Aus dem Gewicht der „zersetzten" Substanz, 0,246 g, und der vorhandenen Goldmenge von 0,222 g ergibt sich deren Goldgehalt zu *90,2 Prox.*

	Ber. für $Au_3N.NH_3$	Ber. für $\frac{3}{2}Au_2O.2NH_3$	Ber. für $3AuOH.2NH_3$
Au	95,0	91,1	87,4

Also ist die Auroverbindung noch *sauerstoffhaltig*, und zwar sprechen die erhaltenen Werte für die Formel $\frac{3}{2}Au_2O.2NH_3$, d. h. ein *Diammin-triauro-oxyd.*

Eine Verbindung $Au_3N.NH_3 + 4H_2O$, *Sesquiauroamin*, aus Aurohydroxyd und wäßrigem Ammoniak entstehend, ist schon früher von Figuier[2]) und von Raschig[3]) beschrieben, wobei die Parallele mit dem gleichfalls explosiven Jodstickstoff $J_3N.NH_3$ besonders hervorgehoben wird. Der Körper soll beim Kochen mit Wasser ($^1/_4$ Stunde lang) glatt die Hälfte seines Stickstoffs (als Ammoniak) abgeben unter Bildung der Verbindung $Au_3N + 5H_2O$, *Triauroamin*, in welcher der Stickstoff sehr fest haften soll.

[1]) Entsprechend der Umsetzung: 3 Auro → 1 Auri + 2 Au-Metall.

[2]) Ann. chim. phys. [3] **11**, 338 (1844).

[3]) Diese Annalen **235**, 349 (1886).

Digitized by Google

Die neue, auf trockenem Wege erhaltene Auroverbindung gab beim gelinden Kochen mit Wasser eine gleichmäßige langsame Gasentwicklung, von *Stickstoff*, außerdem entwich Ammoniak, ein Stillstand war nicht zu beobachten. Nach einstündigem Kochen wurde unterbrochen und das nunmehr dunkelviolette Produkt abfiltriert. Da mit heißer Salzsäure nur sehr wenig in Lösung ging, wurde nur der Gesamtgoldgehalt bestimmt und im Filtrat das Ammoniak — in einer ungewogenen Menge.

Gef. 0,0836 g Au und 0,7 ccm $^n/_{10}$-NH_3.

Die Substanz war also zum großen Teil bis zu metallischem Gold zersetzt, es ist darum sehr wahrscheinlich, daß das „Triauroamin" von Raschig nur ein Zufallsprodukt war.

C. Monoamminaurioxyd, $Au_2O_3.2NH_3$.

Dasselbe entsteht, wie oben erwähnt, aus dem ammoniakreicheren Produkt $2Au(OH)_3.3NH_3$ durch fortgesetztes Behandeln mit heißem Wasser. Bequemer erhält man es direkt aus Goldchlorid und überschüssigem Ammoniak durch andauerndes Digerieren des zunächst gefällten chlorhaltigen Knallgolds auf dem lebhaft siedenden Wasser mit oft erneuertem Wasser, wobei dafür zu sorgen ist, daß in der ersten Zeit noch freies Ammoniak vorhanden ist. Wenn (nach etwa 25stündiger Behandlung) die Flüssigkeit chlorfrei bleibt, ist die Darstellung beendigt. Da besonders gegen Ende kleine Mengen des Niederschlags suspendiert bleiben, so klärt man zur Prüfung auf Chlor (sonst nicht!) Proben der Flüssigkeit durch Erwärmen mit Ammoniak und etwas Kaliumsulfat.

Das erhaltene Produkt ist gelbbraun, meist etwas mißfarbig von spurenweiser Reduktion. Da es schon in frisch lufttrockenem Zustande beim bloßen Reiben explodiert, wurden zur Bestimmung des Atomverhältnisses Au:N ungewogene, feuchte Proben analysiert.

I. Auf 0,2697 g Au gef. 14,2 ccm $^n/_{10}$-NH_3.
II. „ 0,2186 „ „ „ 10,95 „ „ „

Digitized by Google

III. Auf 0,2058 g Au gef. 10,75 ccm $^n/_{10}$-NH_3.
IV. „ 0,2196 „ „ „ 11,55 „ „ „

	I.	II.	III.	IV.
Gef. N : Au	1,04	0,99	1,03	1,04

Zur *Bestimmung der absoluten Zusammensetzung* wurde eine ungewogene Probe des feuchten Präparats mit viel Bariumsulfat zerrieben, dann das Gemisch über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet und nach eingetretener Konstanz gewogen. Hernach wurde durch Erwärmen mit verdünnter, etwa 5prozentiger Salzsäure die Goldverbindung herausgelöst und das Bariumsulfat nach dem Erkalten abfiltriert und zurückgewogen.[1]) Die Differenz gibt das Gewicht der trockenen Goldverbindung. In der salzsauren Lösung konnten Gold und Stickstoff bestimmt werden, es waren also alle Daten zur Bestimmung der absoluten Zusammensetzung gegeben. Das Bariumsulfat war mit überschüssiger Schwefelsäure in der Siedehitze gefällt, sorgfältig ausgewaschen und geglüht.

Gewicht von trockener Goldverbindung + $BaSO_4$	3,0663
„ „ $BaSO_4$	2,7188
also Goldverbindung	0,3475 g

Darin gefunden 0,2883 g Au = 83,1 Proz.
Ber. f. $Au_2O_3.2NH_3$ 82,8 Proz.

Das Verhältnis Au : N = 1 : 1 ist in dem getrockneten Produkt noch unverändert. Es liegt also das Monoamminaurioxyd $Au_2O_3.2NH_3$ vor. Dem lufttrockenen Produkt kann man wohl unbedenklich die Formel $Au(OH)_3.NH_3$, Monoamminaurihydroxyd, zuschreiben, obwohl diese Zusammensetzung wegen des umständlichen Trocknens nicht durch eine Analyse belegt werden konnte.

Einwirkung von verdünntem Ammoniak. So wie das Monoamminaurihydroxyd aus der Sesquiamminverbindung durch Abspaltung von Ammoniak beim Erwärmen mit Wasser entsteht, so nimmt es umgekehrt beim Behandeln

[1]) Es wurde durch einen blinden Versuch festgestellt, daß die Löslichkeit des Bariumsulfats in der Salzsäure (etwa 20 ccm angewandt) zu vernachlässigen war. Sie betrug nur wenig über 1 mg.

Digitized by Google

mit wäßrigem Ammoniak (kalt) wieder Ammoniak auf, jedenfalls unter Bildung des Sesquiamminaurihydroxyds. Diese Aufnahme verläuft aber ziemlich träge[1]), nach zwei Tagen war das Verhältnis N : Au erst 1,19. (Gef. in ungewogener Menge 0,0440 g Au und 2,65 ccm $^n/_{10}$-NH_3.) Das Produkt explodierte noch beim Reiben.

Einwirkung von heißer verdünnter Salpetersäure. Eine Probe Monoamminaurihydroxyd (N : Au = 0,99) wurde etwa 10 Stunden lang mit verdünnter (2n-) Salpetersäure auf dem Wasserbad erwärmt. Die Lösung enthielt danach Ammonsalz. Dieselbe Behandlung wurde am andern Tage mit neuer Salpetersäure wiederholt. Dann wurde das schmutzigbraune Produkt abfiltriert und so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser kaum mehr sauer reagierte, was sehr lange dauerte. Die getrocknete Substanz explodierte nicht mehr durch Kratzen, aber sehr heftig beim Erhitzen. In warmer Salzsäure löste sie sich vollständig auf, also war keine Reduktion des Goldes eingetreten. Zur Analyse kam eine ungewogene Menge des feuchten Produktes.

Gef. auf 0,2585 g Au 9,4 ccm $^n/_{10}$-NH_3;
also Au : N = 13,1 : 9,4 = 1,0 : 0,72.

Selbstverständlich, wie auch direkt festgestellt wurde, ist bei dem eben willkürlich herausgegriffenen Punkte die Ammoniakabgabe noch nicht zu Ende, man kann vielmehr mit ziemlicher Bestimmtheit annehmen, daß durch genügend lang fortgesetztes Behandeln mit heißer verdünnter Salpetersäure diesem beständigsten, also *jedem* Amminaurihydroxyd schließlich alles Ammoniak entzogen werden könnte.

Alkali wirkt ähnlich, dabei läßt sich aber gleichzeitige Reduktion des Goldes schwer vermeiden, wodurch die Resultate verwischt werden.

Einwirkung von Salzsäure. Die noch feuchte Mono-

[1]) Genau so wie die Ammoniakaufnahme des Goldhydroxyds, vgl. weiter unten.

Digitized by Google

amminverbindung wurde mit verdünnter (etwa 1n-) Salzsäure einen Tag lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Allmählich ging etwas Gold in Lösung. Der noch ungelöste Rückstand wurde abfiltriert und ausgewaschen bis zur neutralen Reaktion. Das getrocknete Produkt war braun gefärbt und verpuffte nur mehr beim Erhitzen. In ungewogener Menge wurde gefunden:

0,3110 g Au, 12,55 ccm $^n/_{10}$-NH_3, 15,7 ccm $^n/_{10}$-Cl;
also Au : N : Cl = 15,8 : 12,55 : 15,7 = 1,0 : 0,79 : 0,99.

Es gelingt also bei dem stickstoffärmeren Ammingoldhydroxyd ebensowenig wie früher bei dem stickstoffreicheren[1]), ein definiertes Zwischenprodukt vor der endgültigen Umwandlung in Goldchlorid zu fassen. Bemerkenswert ist vielleicht wieder das Verhältnis Au : Cl = 1 : 1.

D. Ammingoldhydroxyde aus Goldhydroxyd mit Ammoniak.

a) *Auf nassem Wege.* Das Goldhydroxyd wurde durch Fällung von Goldchlorid mit frisch bereitetem, aufgeschlämmten Bariumcarbonat[2]) und Zersetzung des bariumhaltigen Niederschlags mit Salpetersäure dargestellt. (Genaueres über diese Darstellung sowie über das Verhalten des Goldhydroxyds wird noch berichtet werden.) Es wurde für die folgenden Versuche immer in frisch bereitetem, noch aufgeschlämmten Zustande angewandt. Die Einwirkung von Ammoniak führte, je nach ihrer Dauer, zu Produkten, die auf 1 Atom Gold von weit unterhalb 1 bis gegen 1,5 Atome Stickstoff enthielten. Darüber hinaus ging der Gehalt jedoch nie, erreichte in absehbarer Zeit selbst diesen Wert nicht vollständig. Die Ursache dieser Abweichung von dem Raschigschen Befunde (2 N auf 1 Au) kann nicht etwa die gröbere Beschaffenheit des angewandten Goldhydroxyds sein, denn das mit Bariumcarbonat gefällte Präparat ist zum mindesten ebenso fein verteilt wie das von Raschig

[1]) chlorhaltigen, vgl. Abschn. I.

[2]) In Anlehnung an die Methode von Krüss [diese Annalen 237, 289 (1887)]: Fällung mit Magnesiumcarbonat.

Digitized by Google

mit Magnesia dargestellte. Allerdings wurde die, wie das Ausgangsmaterial schleimige, Amminverbindung zur Entfernung mechanisch anhaftenden Ammoniaks mit Wasser ausgewaschen bis zur neutralen Reaktion, was ja nach den früheren Erfahrungen wenigstens bei den Produkten bis zum Ammoniakgehalt 1,5 durchaus einwandfrei ist.

Wenn die Präparate mit reinem Ammoniak (aus der Bombe) bereitet wurden, so waren sie nicht mißfarbig olivbraun, sondern behielten die braune Farbe des Goldhydroxyds beinahe unverändert. Ein durch 10tägiges Digerieren dargestelltes Produkt (I) wies gerade ungefähr das Atomverhältnis Au:N = 1:1 auf und explodierte durch bloße Reibung; dennoch kann hier nicht von einer „Darstellung“ [1]) des Monoamminaurihydroxyds die Rede sein, sondern es muß als ein *zufälliges* Zwischenprodukt bezeichnet werden, da der Ammoniakgehalt mit der Dauer der Einwirkung *kontinuierlich* zunimmt. Präparat II und III waren durch etwa 14tägiges, IV durch 4 Monate langes Digerieren mit Ammoniak erhalten. Wichtig ist, daß letzteres in lufttrockenem Zustande nicht durch Reibung explodierte, sondern nur durch Erhitzen. Die Konzentration des Ammoniaks war in der Regel etwa 25 Proz.

I. Ungewogene Menge gab 0,1509 g Au und 8,05 ccm $^n/_{10}$-NH_3.
II. 0,2950 g, über H_2SO_4 kurz getr., gaben 0,2335 g Au und 13,5 ccm $^n/_{10}$-NH_3.
III. Ungewogene Menge gab 0,0685 g Au und 4,4 ccm $^n/_{10}$-NH_3.
IV. „ „ „ 0,1607 g „ „ 11,2 ccm „ .

	I	II	III	IV
Gef. N:Au	1,05	1,14	1,27	1,37

b) *Auf trockenem Wege.* Trockenes Goldhydroxyd absorbiert gasförmiges Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur ohne äußerliche Veränderung. Die nach 1—2tägiger Einwirkung untersuchten Reaktionsprodukte explodierten bei bloßer Reibung.

[1]) Darstellen läßt sich dasselbe nur aus dem Sesquiamminaurihydroxyd durch Ammoniakabspaltung, wie früher beschrieben.

Digitized by Google

Für die quantitative Untersuchung wurde eine Verreibung von Goldhydroxyd mit dem 15fachen Gewicht reinen Bariumsulfats bei Zimmertemperatur 3 Tage lang der Einwirkung von Ammoniak unter 760 mm Druck überlassen. Nach eintägigem Verweilen an der Luft wurde das Gemisch mit verdünnter Salzsäure behandelt und im Filtrat vom Bariumsulfat das Verhältnis von Gold und Ammoniak bestimmt.

Gefunden 0,0742 g Au und 4,35 ccm $^{n}/_{10}$-NH_3,
d. h. Au:N = 1,0:1,15.

Es liegt also, wie bei dem auf nassem Wege aus Goldhydroxyd erhaltenen Produkt, ein Gemisch von Mono- und von Sesquiammin-verbindung vor.

Behandelt man ein bei 125° partiell entwässertes Goldhydroxyd einige Stunden lang mit Ammoniakgas bei 80—85°, so entsteht ein Knallgold, das bei der allerleisesten Berührung explodiert. In demselben scheint das Aurigold bereits teilweise reduziert zu sein, eine quantitative Bestimmung wurde jedoch nicht ausgeführt.

c) *Ammoniak und Aurat.* Natriumauratlösung gab mit Ammoniak allmählich eine hellgelbe Färbung; dieselbe war sehr explosiv, gehört also jedenfalls, wie alle in ätzalkalischer Lösung entstandenen Präparate, dem stickstoffärmeren Typus an.

In diesem Zusammenhang sind zwei in neuerer Zeit beschriebene Knallgoldpräparate zu erwähnen: Durch Einwirkung von Ammoniak auf das, aus Goldchlorid mit Silbernitrat nach der Gleichung

$$AuCl_4H + 4AgNO_3 + 3H_2O = Au(OH)_3 + 4AgCl + 4HNO_3$$

entstehende, Gemisch[1]) von Goldhydroxyd und Chlorsilber hat J. Jacobsen[2]) ein gelbes, sehr explosives Produkt erhalten, das ziemlich genau das Verhältnis Au:N = 1:1

[1]) In Gmelin-Krauts Handbuch, 7. Aufl., V, 2, 1651, ist das Gemisch $Au(OH)_3 + 4AgCl$ merkwürdigerweise als selbständige Verbindung angeführt.

[2]) Compt. rend. **146**, 1214 (1908).

Digitized by Google

aufweist, und dem er die Formel $Au(OH)_2.NH_2$, *Auriamin*, zuschreibt. Durch Kochen mit Kalilauge soll die Hälfte des Stickstoffs entweichen und ein *Diauriamin* $Au_2(OH)_4$: NH von besonderer Explosivität entstehen. Dem Diauriamin ist nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit von vornherein die Existenz abzusprechen, selbst wenn der gefundene Wert für Au:N *zufällig* wirklich = 2:1 wäre, denn von einem Endpunkt der Ammoniakabgabe, oder wenigstens von einem „Knick" ist bei der Darstellung keine Rede; tatsächlich weicht der Wert aber erheblich davon ab: Gef. 80,58 Proz. Au und 3,74 Proz. N (statt 82,6 und 2,93), d. h. Au:N = 2:1,3![1])

Auch die erste Verbindung, das Auriamin, muß nach den beim Goldhydroxyd gemachten Ausführungen (vgl. oben) — denn um etwas anderes als Goldhydroxyd handelt es sich ja auch bei Jacobsen nicht — als ein „Zufallsprodukt" betrachtet werden.[2]) Auch Raschig hat nach seiner Methode Präparate mit allen möglichen Stickstoffwerten erhalten, hat aber nur das *Endprodukt* (nach ihm mit 2 N) als einzig definiertes angesehen. Durch eigene Versuche speziell mit dem Goldhydroxyd-Chlorsilber-Gemisch konnte ich diese Auffassung bestätigen:

In einem nur kurz mit Ammoniak behandelten Produkt (einschließlich des Auswaschens mit Ammoniak etwa 1 Stunde) wurde gefunden 0,1216 g Au auf 5,5 ccm $^n/_{10}$-NH_3,

d. h. Au:N = 1:0,89;

nach 3tägiger Behandlung hingegen 0,1348 g Au auf 9,15 ccm $^n/_{10}$-NH_3,

d. h. Au:N = 1:1,34.

---

[1]) Jacobsen drückt sich auch am Schluß der Arbeit etwas vorsichtig aus: „pourrait être une diauriamine", in Gmelin-Krauts Handbuch (V, 2, 1597) ist hingegen die Verbindung ohne Vorbehalt angeführt.

[2]) Zusammensetzung nach einem bestimmten Atomverhältnis ist durchaus kein Kriterium für die Individualität, wo es sich um *kontinuierliche* Übergänge in der Zusammensetzung handelt. Vgl. z. B. die konstant siedenden Salzsäure-Wasser-Gemische.

Digitized by Google

Die Präparate *enthalten* außerdem *noch Silber*, das sich durch Ammoniak nicht auswaschen läßt. Bemerkenswert ist einzig, daß man nach der Methode von Jacobsen auch aus Goldhydroxyd ein hellgefärbtes (bräunlichgelb) Ammingoldhydroxyd erhält, wie sonst nur aus Goldchlorid.

IV. Tetramminaurisalze und Umwandlungen.

Das Wichtigste über das Verhalten der Tetramminaurisalze ist im Theoretischen Teil angeführt. In dem folgenden Abschnitt IV A. sind die einzelnen Tetramminsalze beschrieben, soweit sie genauer untersucht und analysiert sind; Abschnitt IV B. bringt dann diejenigen Umsetzungen, bei denen der Tetramminrest zerfällt, im wesentlichen nur die quantitativen Versuche.

A. Die Tetramminaurisalze.

Nitrat, $[Au(NH_3)_4](NO_3)_3$.

Das Nitrat bildet den Ausgangspunkt für alle Glieder dieser Reihe: In eine aus 50 ccm kaltgesättigter Ammonnitratlösung, 20 ccm etwa $^n/_5$-Goldchloridlösung und (zur Sättigung derselben) 40 g festem Ammonnitrat bereitete Lösung leitet man bei Zimmertemperatur Ammoniakgas ein, bis nach einiger Zeit die Flüssigkeit nur mehr schwach gelb ist oder Krystalle sich auszuscheiden beginnen. Nach 24stündigem Stehen werden die reichlich abgeschiedenen glänzenden, farblosen Krystallnadeln scharf abgesaugt, auf der Filterplatte einigemal mit wenig Wasser sorgfältig gewaschen, wobei sie (unter Verlust von Ammonnitrat, vgl. unten) trübe werden, dann mit reinem Alkohol und Äther getrocknet. Ausbeute etwa 1,5 g, d. h. fast das Doppelte der angewandten Menge Gold.

Das Waschwasser fängt man zweckmäßig getrennt auf, dann kann die mit Ammonsalz gesättigte, relativ wenig Gold enthaltende Mutterlauge ohne weiteres wieder mit (gleichfalls ammonnitrat-gesättigter, 2 g auf 1 ccm)

Digitized by Google

Goldlösung versetzt werden. Das Komplexsalz fällt hernach meist schon ohne Ammoniak-Einleiten ziemlich schnell aus. Die Mutterlauge wird so immer weiter benutzt.

Man kann auch mit weniger Ammonnitrat auskommen, indem man z. B. nur die $^n/_5$-Goldlösung damit sättigt (gesättigt muß sie immer sein), ohne außerdem noch Lösung zuzufügen; dann darf man aber auch nur sehr wenig Ammoniak einleiten. Aus der hell bräunlichgelb gefärbten Lösung scheiden sich recht bald die farblosen Nadeln ab, wie oben, aber dieselbe bleibt ziemlich stark gefärbt und enthält noch viel Gold gelöst. Mit mehr Ammoniak wird die Flüssigkeis dunkler, man erhält keine Krystalle und schließlich fällt Nitrat-Knallgold (vgl. später) aus. Letzteres kann durch Zufügen von viel Ammonnitratlösung langsam wieder in Lösung gebracht werden.

Das Tetramminaurinitrat ist, wenn reine Ausgangsmaterialien verwendet sind, nach dem Trocknen im Exsiccator sofort analysenrein. Zur etwaigen Reinigung kann es aus mäßig warmem Wasser umkrystallisiert werden: in der Kälte ist es darin ziemlich schwer (etwa 1:35) löslich, leichter in der Wärme (etwa 1:12 bei 60°). Die Abscheidung kann man durch Zusatz von wenig Alkohol, worin das Salz fast unlöslich ist, vervollständigen.[1]) Rein weiße, glänzende Nadeln. Zersetzen sich beim Erhitzen unter Aufblähen und Zurücklassung von metallischem Gold. Durch schnelles Abdunsten der wäßrigen Lösung im Vakuum über konz. Schwefelsäure wurde das Salz unverändert zurückerhalten in Drusen säulenförmiger Krystalle. Von dieser Substanz stammt die Analyse VII. Die Bestimmungen I bis IV sind mit dem „Rohprodukt", von der Darstellung ausgeführt, V und VI mit umkrystallisierten Präparaten.[2])

[1]) Oder noch besser durch Zusatz von Salpetersäure, s. u.

[2]) Das Gold wurde in der Wärme mit schwefliger Säure gefällt (die Fällung tritt erst allmählich ein), im Filtrat das Ammoniak

Digitized by Google

Ia. 0,2139 g gaben 0,0915 g Au und 19,1 ccm $^n/_{10}$-NH_3.
0,1814 g „ beim Verbrennen mit CuO (nach Dumas) 34,1 ccm Stickgas bei 16° und 745 mm Druck.
Ib. 0,1731 g gaben ebenso 32,5 ccm Stickgas bei 18° und 745 mm Druck.
II. 0,1866 g gaben 0,0812 g Au und 16,65 ccm $^n/_{10}$-NH_3.
III. 0,0880 g „ 0,0346 g „ „ 7,1 ccm „ „
IV. 0,1693 g „ 0,0736 g „ „ 15,2 ccm „ „
V. 0,1524 g „ 0,0662 g „ „ 13,6 ccm „ „
VI. 0,2738 g „ 0,1195 g „ , 23,75 ccm $^n/_{10}$-NH_3 und nach der Reduktion weiter 17,5 ccm $^n/_{10}$-NH_3.
VII. 0,1417 g gaben 0,0623 g Au und 12,7 ccm $^n/_{10}$-NH_3.

Ber. für		Gef.						
$[Au(NH_3)_4](NO_3)_3$	Ia	Ib	II	III	IV	V	VI	VII
Au 43,68	42,78	—	43,52	43,25	43,47	43,45	43,64	43,97
NH_3 15,08	15,19	—	15,17	15,09	15,26	15,17	14,74	15,24
Gesamt-N 21,73	21,48	21,27	—	—	—	—	—	—
saurer N 9,31	—	—	—	—	—	—	8,95	—

Die genaue *Löslichkeit in Wasser* wurde bei 25° bestimmt. Zwei Bestimmungen, die eine 3, die andere 6 Stunden im Thermostaten geschüttelt, ergaben übereinstimmend: in 1 g Lösung 0,0126 g Au oder 0,0288 g Komplexsalz.

In $^n/_{10}$-Kaliumnitrat ist die Löslichkeit bereits erheblich geringer; nach 4 stündigem Schütteln im Thermostaten bei 25°: in 1 g Lösung 0,0094 g Au. Der Bodenkörper ist noch unverändertes Nitrat.

Doppelnitrate, $[Au(NH_3)_4](NO_3)_3.NO_3Me$.

Eine nicht zu verdünnte Lösung von Tetramminaurinitrat gibt mit den Lösungen fast sämtlicher Nitrate krystallinische Niederschläge, in der Regel feine, flache (nach dem Absaugen asbestartig glänzende) Nadeln von unverändertem Tetramminsalz. Mit den Nitraten von Kalium, Natrium und Ammonium entstehen aber, oberhalb einer bestimmten Konzentration der letzteren, Doppelkomplexe der Zusammensetzung $[Au(NH_3)_4](NO_3)_3 + MeNO_3$.

durch Lauge überdestilliert und im Rückstand davon event. noch die Salpetersäure durch Reduktion zu Ammoniak bestimmt.

Digitized by Google

Das Kalium- und das Ammoniumsalz ist sehr schwer löslich, so daß die Fällung des Golds fast vollständig ist. Durch Wasser werden die Produkte vollständig in die Komponenten gespalten, und auf der gleichen Spaltung beruht es wohl auch, daß die Doppelverbindungen sich beim gelinden Erwärmen in der Mutterlauge auflösen.

Das *Kaliumsalz* ist am leichtesten rein zu erhalten. Mit mäßig gesättigter kalter Kaliumnitratlösung ausgefällt. Feine, lange Nadeln. Die Substanz von Analyse I war kurz mit Wasser gewaschen; die meisten anderen Präparate waren bei dieser Behandlung schon mehr oder weniger zersetzt (z. B. gef. 38,5 Proz. Au), darum wurde bei II nur auf einem gehärteten Filter scharf abgesaugt und dann an der Filterpresse abgepreßt. Wenn man die Krystalle noch unter der Mutterlauge hat, so kann man beim tropfenweisen Zufügen von Wasser sehr schön beobachten, wie bei einer ganz bestimmten Konzentration die klaren Krystalle trüb werden.

I. 0,1535 g, exsiccatortrocken, gaben 0,0552 g Au und 11,3 ccm $^n/_{10}$-NH_3.

II. 0,3921 g, exsiccatortrocken, gaben 0,1383 g Au. Filtrat auf 250 ccm verdünnt: in 100 ccm 11,4 ccm $^n/_{10}$-NH_3, in 125 ccm 0,0339 g K_2SO_4 (nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure).

	Ber. für	Gef.	
$[Au(NH_3)_4](NO_3)_3.KNO_3$		I	II
Au	35,70	35,96	35,28
NH_3	12,32	12,51	12,35
K	7,07	—	7,75

Natriumsalz. Nur bei ganz hoher Konzentration fällt der Doppelkomplex aus, die in verdünnter Lösung erzielten Fällungen sind unverändertes Tetramminsalz. Zur Darstellung des analysierten Produkts waren die etwas warmen Lösungen von 0,8 g Tetramminnitrat in 25 ccm Wasser und von 30 g Natriumnitrat in 25 ccm Wasser vermischt worden: fein krystallinischer, aus kurzen Nadeln bestehender Niederschlag; abgepreßt und über Schwefelsäure getrocknet.

Digitized by Google

0,4005 g gaben 0,1436 Au.

Ber. für $[Au(NH_3)_4](NO_3)_3 . NaNO_3$		Gef.
Au	36,76	35,85

Ammoniumsalz. Auch hier fällt aus verdünnter Lösung unverändertes Tetramminsalz, aus den kalt gesättigten Lösungen der Komponenten hingegen erhält man den Doppelkomplex in langen Nadeln, ähnlich der Kaliumverbindung. Aus der konzentrierten Lösung nimmt er beim Abpressen so viel Ammonsalz mit, daß die Analysenresultate ziemlich schlecht werden.

Ber. für $[Au(NH_3)_4](NO_3)_3 . NH_4NO_3$		Gef.
Au	38,41	36,20

Aus dem Blindwerden beim Waschen folgt aber, daß jetzt zweifellos eine Doppelverbindung vorliegt. Bei der Darstellung des Tetramminnitrats ist dieses komplexe Ammonsalz das ursprüngliche Produkt, es wird aber durch Wasser so leicht zersetzt, viel leichter als die Kaliumverbindung[1]), daß nach dem üblichen Waschen reines Tetramminsalz vorliegt.

Mit Silbernitrat entstehen allmählich körnige Krystalle, die wohl auch ein analoges Silbersalz darstellen. Die Isolierung aus der konzentrierten Silberlösung war aber unerfreulich.

Salpetersäure (bereits verdünnte) bewirkt gleichfalls sofort eine Fällung von feinen Nadeln. Ob darin die freie komplexe Säure $[Au(NH_3)_4](NO_3)_3 . NO_3H$ vorliegt, ist zweifelhaft, bei der Flüchtigkeit der einen Komponente ist jedenfalls an eine Isolierung nicht zu denken. Hingegen eignet sich die Ausfällung mit Salpetersäure hervorragend zur absoluten Reindarstellung des Tetramminnitrats.[2]) In reiner, ganz konz. (98proz.) Säure ist dasselbe wiederum leicht löslich, und die Lösung bleibt bei Lichtabschluß monatelang klar und farblos, d. h. unzersetzt.

[1]) Quantitative Versuche wären durch Anwendung der Phasenregel leicht auszuführen.

[2]) Vielleicht sogar des Goldes überhaupt.

Digitized by Google

Daß die mit den *Nitraten zweiwertiger Basen* ausgefällten Niederschläge keine Doppelverbindungen sind, wurde z. B. am Magnesium direkt nachgewiesen (in einem trocken abgepreßten Produkt gef. 43,13 Proz. Au, ber. für Tetramminnitrat 43,68 Proz., Mg nur Spuren), und bei den gefärbten Nitraten von Kupfer, Nickel, Kobalt zeigte es sich daran, daß die Fällungen durchaus farblos waren.

Phosphat, $[Au(NH_3)_4]PO_4 + H_2O$.

Fällt als feinkrystallinischer, weißer Niederschlag beim Versetzen der Nitratlösung mit sek. oder tert. Natriumphosphat und wurde mit Wasser ausgewaschen. Es ist darin sehr schwer löslich, leicht dagegen in verdünnter Salz- oder Salpetersäure. Durch besondere Versuche wurde festgestellt[1]), daß sowohl bei der Fällung mit sek. als mit tert. Phosphat sämtliche Salpetersäure in dem goldfreien Filtrat zu finden ist, daß also alle drei Nitratreste abionisieren. Das Phosphat verpufft schwach beim trocknen Erhitzen. Zur Analyse wurde es einige Tage über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet; die Konstanz war nicht sehr gut (vgl. unten); immerhin scheint der Gehalt von 1 Mol. Wasser festzustehen.

I. 0,1631 g gaben 0,0834 g Au, 16,7 ccm $^n/_{10}$-NH_3 und 0,0493 g $Mg_2P_2O_7$.

II. 0,2562 g gaben 0,1356 Au.

	Ber. für $[R]PO_4.H_2O$[2])	Gef. I	Gef. II
Au	52,12	51,13	52,93
NH_3	17,99	17,40	—
PO_4	25,13	25,79	—

Bei der Reduktion mit schwefliger Säure tritt zuerst eine merkwürdige intensive Gelbfärbung ein. Das Salz

[1]) Bestimmte Volume Tetramminnitrat- und Natriumphosphatlösung wurden vermischt und nach dem Absitzen in einem abpipettierten Teil der klaren Lösung der Nitratgehalt bestimmt. Dadurch ist auch eine etwaige Veränderung beim Auswaschen ausgeschlossen. Vgl. Sulfatperchlorat weiter unten.

[2]) [R] bedeutet das Radikal $[Au(NH_3)_4]$.

Digitized by Google

wird beim längeren Aufbewahren gelblich und gibt Ammoniak ab; daher wohl auch die etwas mangelhafte Konstanz. Es wurden zwei Produkte nach 3- bzw. 4 wöchigem Stehen über Schwefelsäure analysiert:

I. 0,1152 g gaben 0,0614 g Au und 10,8 ccm $^n/_{10}$-NH_3.
II. In ungewogener Menge 0,0579 g Au und 10,65 ccm $^n/_{10}$-NH_3.

Gef.	I	II
NH_3 : Au	3,5	3,6

Oxalatnitrat, $[Au(NH_3)_4](COO)_2.NO_3$.

Wird durch Ammonoxalat als feinkrystallinischer, farbloser, schwerlöslicher Niederschlag gefällt und wurde mit Wasser ausgewaschen. In trockenem Zustande ist es — trotz der gemeinsamen Anwesenheit von Oxalsäure und Gold im gleichen Molekül — recht beständig, auch unter der oxalathaltigen Mutterlauge hält es sich tagelang unverändert, solange dieselbe nicht sauer ist. Daß das Salz einen Nitratrest enthält, wurde außer durch die direkte Analyse auch dadurch festgestellt, daß im Filtrat nur $^2/_3$ der ursprünglich vorhandenen Salpetersäure zu finden sind. Die im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Substanz ist wasserfrei.

I. 0,1294 g gaben 0,0608 g Au und 12,55 ccm $^n/_{10}$-NH_3.
II. 0,2575 g „ 0,1216 g „ , 23,55 ccm $^n/_{10}$-NH_3 und nach der Reduktion wieder 6,2 ccm $^n/_{10}$-NH_3.

	Ber. für $[R](COO)_2.NO_3$	Gef. I	Gef. II
Au	47,47	46,98	47,22
NH_3	16,39	16,48	15,54
NO_3	14,94	—	14,93

Ein normales Oxalat darzustellen, gelang nicht. Vgl. auch später.

Perchlorat, $[Au(NH_3)_4](ClO_4)_3$.

Aus dem Nitrat durch Abdunsten mit einem geringen Überschuß von 20prozentiger Überchlorsäure im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Natronkalk. Zur Vertreibung der letzten Reste von Salpetersäure wird

Digitized by Google

die Behandlung mit verdünnterer Säure wiederholt. Ein Überschuß schadet nichts. Es bleiben derbe prismatische Krystalle, die mit sehr wenig Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen wurden. Beim Abdunsten der wäßrigen Lösung im Vakuum erhält man anfangs z. T. dicke, flache Krystalle mit Krystallwasser; sie verlieren dasselbe im Vakuum vollständig, langsam auch an der Luft und werden trüb.

Eine ungewogene Probe gab auf 0,0631 g Au 12,95 ccm $^n/_{10}$-NH_3, also $Au:NH_3 = 3{,}2:12{,}95 = 1:4$ unverändert.

0,2512 g, vakuumtrocken, gaben 0,0872 Au u. 12,5 ccm $^n/_{10}$-Cl.[1])

	Ber. für $[R](ClO_4)_3$	Gef.
Au	34,99	34,71
ClO_4	52,97	49,51

Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser, 1 g in 0,55 ccm von Zimmertemperatur, auch in Alkohol nicht unbeträchtlich löslich, namentlich in wasserhaltigem; die wäßrige Lösung wird durch Alkohol nicht gefällt. Es zersetzt sich beim trockenen Erhitzen unter Dunkelfärbung und schließlich schwachem Verpuffen.

Das Perchlorat ist vorzüglich geeignet, um daraus durch Umsetzen mit Kaliumsalzen andere lösliche Tetramminsalze zu erhalten, so z. B. das Chlorat (s. unten).

Oxalatperchlorat, $[Au(NH_3)_4](COO)_2.ClO_4$.

Fällt beim Vermischen der Lösung des Perchlorats mit Ammonoxalat als schwerlöslicher, voluminöser Niederschlag, bestehend aus flimmernden, sehr kleinen Blättchen. Mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure zur Konstanz getrocknet.

Für die Analyse wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, ein gemessenes Quantum $^n/_{10}$-Oxalsäure zu-

[1]) Zur Bestimmung der Überchlorsäure wurde das von der Reduktion des Golds her oxalsäurehaltige Filtrat mit Natriumcarbonat eingedampft, geglüht und das Chlor titriert. Die Methode ist ungenau, daher das schlechte Resultat. Das Perchlorat selbst ist rein, wie die Goldbestimmung zeigt.

Digitized by Google

gesetzt, erwärmt und im Filtrat vom gefällten Gold die unverbrauchte Oxalsäure mit Permanganat zurücktitriert.

0,2155 g gaben 0,0925 g Au (d. i. 0,47 mg-Atome) und verbrauchten noch 4,7 ccm $^n/_{10}$-Oxalsäure. Da die Reduktion von 0,47 mg-Atomen Aurigold 14,1 ccm $^n/_{10}$-Oxalsäure erfordert[1]), waren 9,4 ccm $^n/_{10}$-Oxalsäure also bereits in dem Salz enthalten.

	Ber. für $[R](COO)_2.ClO_4$	Gef.
Au	43,54	42,92
$(COO)_2$	19,45	19,22

Chlorat, $[Au(NH_3)_4](ClO_3)_3 + 2H_2O$.

Erhalten aus der Lösung des Perchlorats in wenig Wasser mit der berechneten Menge von Kaliumchlorat, am besten in festem Zustande, fein gepulvert. Nach einiger Zeit saugt man vom Kaliumperchlorat ab, wäscht mit etwas verdünntem Alkohol nach und dunstet im Vakuum über Schwefelsäure zur Trockne. Es hinterbleiben eisblumenähnliche Krystalle. Zur Reinignng nimmt man in möglichst wenig Wasser auf, saugt von wenig ungelöstem Kaliumperchlorat ab und versetzt vorsichtig mit Alkohol bis zur eben bleibenden Trübung. Die geringe, nach einiger Zeit abgesetzte Fällung, wohl meist noch Kaliumperchlorat, wird verworfen, und zum Filtrat nunmehr Alkohol bis zur kräftigen Trübung gegeben. Allmählich kommen Büschel von sehr dünnen blättrigen Nadeln heraus; einen geringen im Alkohol verbleibenden Rest kann man noch mit Äther ausfällen.

Das Salz ist in Wasser leicht löslich, aber doch schwerer als das Perchlorat, seine Neigung zur Krystallisation ist gering. Merkwürdigerweise ist es immer schwach gelblich. In Alkohol ist es ziemlich schwer löslich. Zur Analyse wurde es einige Tage im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, es enthält dann noch 2 Mol. Wasser. Die Chlorsäure wurde durch schweflige Säure gemeinsam mit dem Gold reduziert und dann nach Volhard titriert.

[1]) 1 Mol. Aurisalz oxydiert $1^1/_2$ Mol. Oxalsäure.

Digitized by Google

0,2531 g gaben 0,0899 g Au und 13,95 ccm $^n/_{10}$-Cl.

	Ber. für $[R](ClO_3)_3.2H_2O$	Gef.
Au	35,72	35,52
ClO_3	45,41	46,03

Durch *Fällung mit Ammoniumoxalat* entstand ein feinkrystalliner Körper, der aber wieder (wie beim Nitrat) nicht das normale Oxalat vorstellte, sondern noch chlorathaltig war. In einem ausgewaschenen Produkt wurde gefunden $Au:ClO_3 = 1:0{,}62$; in einem nur abgepreßten $Au:ClO_3 = 1:0{,}57$. Die Einheitlichkeit der Präparate ist zweifelhaft.

Jodat

Fällt als schwerlöslicher krystallinischer Körper beim Versetzen der Tetramminnitrat-Lösung mit Kaliumjodat. Verfährt man bei der Fällung umgekehrt, so entsteht ein kleisterartiger Niederschlag. Die nähere Untersuchung steht noch aus.

Sulfate.

Die Verhältnisse liegen hier sehr kompliziert. Als 0,45 g (1 M.Mol) Tetramminnitrat mit 1 ccm 3n-Schwefelsäure (3 Äquiv.) und etwas Wasser im Vakuum-Exsiccator über Natronkalk eingedunstet wurden, blieb nach 2 Tagen eine noch etwas feuchte, farblose Krystallmasse, die, kurz ausgewaschen und aus wenig[1]) warmem Wasser umkrystallisiert, vierseitige Täfelchen bildete. Salpetersäure wurde qualitativ nachgewiesen.

0,1593 g, luftkonstant, gaben 0,0719 Au[2]) und 0,0834 $BaSO_4$; d. h. $Au:SO_4 = 1{,}0:0{,}98 = 1:1$.

	Ber. für $[R](SO_4)(NO_3)$	Ber. für $[R](SO_4)(NO_3).H_2O$	Gef.
Au	46,58	44,68	45,13
SO_4	22,70	21,77	21,53

Es liegt also ein *Sulfatnitrat* (1:1)

$[Au(NH_3)_4](SO_4)(NO_3).H_2O$ vor.

---

[1]) Das Salz ist wesentlich leichter löslich als das Nitrat.

[2]) Bei sulfathaltigen Verbindungen wurde das Gold immer mit Oxalsäure reduziert.

Digitized by Google

Läßt man mit der Schwefelsäure nur so weit eindunsten, daß das Ganze noch ein steifer Krystallbrei ist, so erhält man bei der Aufarbeitung fast unverändertes Nitrat zurück, die Salpetersäure entweicht also erst bei hoher Konzentration. Treibt man hingegen das Eindunsten (wieder mit 3 Äquiv.) so weit (4—5 Tage), bis die Masse ganz trocken erscheint, dann erhält man ein in Wasser recht schwer lösliches Reaktionsprodukt. Dasselbe wurde nicht umkrystallisiert, sondern nur auf der Filterplatte einigemal mit Wasser gewaschen und hernach über Schwefelsäure getrocknet.

0,1993 g gaben 0,0921 g Au, 0,1380 g $BaSO_4$ und 18,85 ccm $^n/_{10}$-NH_3;

d. h. $Au:NH_3:SO_4 = 1{,}0:4{,}01:1{,}255$.

Es ist also der Rest $Au(NH_3)_4$ noch unversehrt erhalten und das Verhältnis $Au:SO_4$ ist gleich 4:5. Nitrat wurde qualitativ nachgewiesen. Da das Salz neutral ist, muß es auf 4 Atome Gold noch zwei Nitratreste enthalten.

Es liegt also ein zweites *Sulfatnitrat* (5:2) vor. Aus den absoluten Werten folgt, daß es 2 Mol. Krystallwasser enthält. (Für wasserfreies Salz ber. 47,35 Proz. Au.)

Ber. für $[Au(NH_3)_4]_4(SO_4)_5(NO_3)_2.2H_2O$		Gef.
Au	46,35	46,20
NH_3	16,01	16,08
SO_4	28,23	28,47

Die Formel ist recht kompliziert, wie sich aber im folgenden ergeben wird, existieren noch andere ähnlich unförmig zusammengesetzte Salze mit absolut scharfen Atomverhältnissen; um zufällige Gemenge handelt es sich also jedenfalls nicht. Auf eine „Konstitutionsformel", die man sich ähnlich der Boraxformel konstruieren könnte, sei hier verzichtet. Wenn man will, kann man übrigens das Salz auch auffassen als „Assoziationsprodukt" von normalem Sulfat mit dem oben beschriebenen Nitratsulfat (1:1), $[R]_2(SO_4)_3 + 2\{[R](SO_4)NO_3.H_2O\}$, womit jedoch nichts gewonnen ist.

In der Hoffnung, durch energischere Mittel doch

Digitized by Google

noch zu dem normalen Sulfat, ohne fremde Säurereste, zu gelangen, wurde die *Einwirkung von überschüssiger konz. Schwefelsäure* auf das Nitrat untersucht.

1. 1 g desselben wurde allmählich in schätzungsweise 3 ccm konz. Säure eingetragen, dabei trat Erwärmung und starke Entwicklung von Salpetersäure ein. Um das Lösen zu vervollständigen, wurde etwas auf dem Wasserbade erwärmt[1]), dann in den Vakuumexsiccator über Ätzkali gestellt. Am andern Tage war die Lösung zum großen Teil erfüllt von einer einzigen schönen Stufe wasserklarer, fast rechtwinkliger, rhomboederähnlicher Tafeln, die im Lauf der nächsten Tage allmählich auf Kosten kleinerer scharfkantiger, diamantglänzender Krystalle verschwanden. Aus der nach 4 Tagen abgegossenen und mit Wasser verdünnten Mutterlauge fiel durch Alkoholzusatz nur eine geringe Menge amorpher Substanz aus.

Die Krystalle selber wurden durch rasches Waschen mit wasserfreiem Eisessig und Äther isoliert, wobei jedoch eine geringe Trübung derselben nicht zu vermeiden war. Sie reagierten stark sauer, wurden an der Luft unter Wasseranziehung sofort feucht und dann auch über Schwefelsäure und Ätzkali nicht mehr trocken. Um wenigstens die relative Zusammensetzung zu bestimmen, wurde eine ungewogene Probe analysiert.

Gef. 0,0950 g Au, 0,4207 g $BaSO_4$ und 19,55 ccm $^n/_{10}$-NH_3;
d. h. $Au:SO_4:NH_3 = 4{,}8:18{,}0:19{,}55 = 1{,}0:3{,}75:4{,}07$.

2. Bei späteren, ganz analogen Versuchen, z. B. mit 1,5 g Tetramminnitrat in 4 ccm konz. Schwefelsäure, bildeten sich auch wieder die tafligen Krystallstufen, die nachträgliche Umwandlung in die andere Form trat hingegen nicht ein. Als nach 14tägigem Verweilen unter der Mutterlange die Krystalle wie früher durch schnelles Waschen mit absolutem Eisessig und Äther isoliert werden sollten, wurden sie trübe, klebrig und zerfielen schließlich zu einem Pulver, das ganz wie das Produkt von 1. stark

[1]) Bei höherem Erwärmen wird die Lösung erst intensiv gelb, und schließlich braun unter Goldabscheidung.

Digitized by Google

sauer war und an der Luft begierig Wasser anzog. Auch hier wurde eine ungewogene Probe analysiert.

Gef. 0,1328 g Au auf 0,5921 g $BaSO_4$;
d. h. $Au:SO_4 = 1:3{,}76$.

Es scheint demnach, daß die beiden Präparate identisch sind. Über die Zusammensetzung können nur Vermutungen ausgesprochen werden, vielleicht darf man aber, da jedenfalls bei 1. die Anzeichen einer Zersetzung bemerkt wurden, den SO_4-Gehalt noch auf 4 erhöhen und die Verbindung formulieren als *komplexe Schwefelsäure* $\{[Au(NH_3)_4](SO_4)_4\}H_5$, in Anlehnung an die beschriebenen Nitrat-Doppelkomplexe.

Durch Wasser werden die beiden Präparate (1. und 2.) zersetzt: sehr viel Schwefelsäure und ein Teil des Tetrammingoldes gehen in Lösung (Lösung A), der Rest bleibt als weißer pulveriger, schwer löslicher Körper (B) zurück. Aus der Lösung A fällt durch Alkohol ein krystalliner farbloser Körper (A) aus. Derselbe wurde zuerst mit verdünntem, dann mit reinem Alkohol und Äther gewaschen. Obwohl aus wäßriger Lösung erst durch Alkoholzusatz gefällt, erweist er sich nunmehr als in Wasser recht schwer löslich. Auch in verdünnter Schwefelsäure löst es sich schwer, viel leichter in verdünnter Salz- oder Salpetersäure. Er reagiert stark sauer. Das analysierte Produkt (A_1) stammte aus der komplexen Schwefelsäure 1.

Die ungelösten Rückstände B von 1. und 2. (vgl. oben) wurden durch Auswaschen mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther isoliert (jeder für sich). Die Löslichkeitsverhältnisse sind wie bei A. Ebenso reagieren sie sauer.

Zur Analyse wurden die drei Körper über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet.

A_1. 0,2283 g gaben 0,1047 Au und 0,2055 $BaSO_4$.
B_1. 0,0703 g „ 0,0327 „ „ 0,0620 „
B_2. 0,2795 g „ 0,1294 „ „ 0,2509 „

$Au:SO_4$ { A_1. 1,0:1,66 / B_1. 1,0:1,60 / B_2. 1,0:1,64

Digitized by Google

3. Läßt man auf das Tetramminaurinitrat konz. Schwefelsäure in noch größerem Überschuß einwirken, über 5 ccm auf 1 g, so scheidet sich selbst nach mehrtägigem Stehen über Natronkalk nichts Festes aus. Die wasserhelle Lösung wurde darum schließlich in Wasser gegossen und durch Alkoholzusatz ein erst flockiger, allmählich krystallinisch werdender weißer Körper (C) gefällt; er wurde mit Alkohol und Äther gewaschen. Aussehen, Löslichkeit und saure Reaktion waren ganz wie bei Körper A.

C. 0,1071 g, über H_2SO_4 getrocknet, gaben 0,0487 g Au, 0,0974 g $BaSO_4$ und 10,2 ccm $^n/_{10}$-NH_3;
d. h. $Au:NH_3:SO_4 = 1{,}0:4{,}06:1{,}69$.

Die drei Produkte A, B, C sind nach ihrer relativen und prozentischen (s. unten) Zusammensetzung identisch. Das scharf ausgeprägte[1]) Verhältnis $Au:SO_4 = 3:5$ führt wiederum zu einer komplizierten Formel für das neue Sulfat. Dasselbe enthält mehr Schwefelsäure als für ein neutrales Salz erforderlich, es ist darum, im Einklange mit seiner sauren Reaktion, ein *saures Sulfat*, $[Au(NH_3)_4]_3(SO_4)_4(SO_4H)$. Darauf stimmen auch die Analysenwerte.

	Ber.	Gef.			
		A	B_1	B_2	C
Au	46,31	45,85	46,50	46,30	45,46
SO_4	37,61	37,03	36,27	36,92	37,41
NH_3	15,99	—	—	—	16,19

Natürlich kann man auch hier wieder die zusammengezogene Formel zerlegen in die eines Assoziationsproduktes $[R]_2(SO_4)_3 + [R](SO_4)(SO_4H)$.

Zwei weitere Sulfate wurden aus dem Perchlorat erhalten, aber wieder nicht das normale: Wenn man die

[1]) Der etwas niedrige Wert bei B_1 (ein wenig $BaSO_4$ ging verloren) könnte vielleicht dazu verleiten, in dem Salz das normale Sulfat $Au:SO_4 = 1:1{,}5$ zu erblicken. Dagegen spricht aber hauptsächlich die saure Reaktion, im übrigen die vollständige Ähnlichkeit mit A, B_2 und C. Für $[R]_2(SO_4)_3$ ber. 48,17 Proz. Au, für dasselbe $+ 2H_2O$ ber. 46,14 Proz. Au.

Digitized by Google

konz. Lösung des Perchlorats mit verdünnter Schwefelsäure oder Natriumsulfatlösung versetzt, so fallen bereits nach Zusatz der ersten Tropfen schöne Krystallblätter aus. Dieselben wurden einigemal mit Wasser gewaschen, dann mit Alkohol und Äther. Das so erhaltene Produkt war recht schwer löslich in Wasser und reagierte neutral. Zur Analyse wurde einige Tage im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,2315 g gaben 0,1015 Au und 0,1604 $BaSO_4$;
d. h. $Au:SO_4 = 1:1{,}33 = 3:4$.

Überchlorsäure wurde qualitativ nachgewiesen. Aus den absoluten Werten folgt außerdem noch der Gehalt von 4 Mol. Krystallwasser. Es liegt also ein *Sulfatperchlorat* (*4:1*) $[Au(NH_3)_4]_3(SO_4)_4(ClO_4).4H_2O$ vor.

	Ber.	Gef.
Au	43,76	43,84
SO_4	28,43	28,50

Das Verhalten des eben beschriebenen Sulfatperchlorats beim Auswaschen erweckte den Verdacht, daß dabei eine Veränderung des primären Produkts eingetreten war: denn es ging ziemlich viel Tetramminsalz in Lösung, während doch der zum Schluß übrigbleibende und analysierte Rest recht schwer löslich war. Darum wurde eine Probe nicht ausgewaschen, sondern nur scharf abgepreßt, getrocknet und analysiert:

0,2354 g, exsiccatortrocken, gaben 0,0943 Au und 0,1086 $BaSO_4$;
d. h. $Au:SO_4 = 1:1$.

Die ursprünglich aus dem Perchlorat durch Schwefelsäure gefällten Krystalle sind also ein einfaches *Sulfatperchlorat* (*1:1*); dasselbe enthält noch 2 Mol. H_2O.

Ber. für $[Au(NH_3)_4](SO_4)(ClO_4).2H_2O$	Gef.
Au 39,69	40,05
SO_4 19,34	18,98

Durch Wasser wird die Verbindung unter Trübung und teilweiser Lösung zersetzt, vgl. oben, das Ungelöste macht zunächst den Eindruck der Unlöslichkeit. Trägt man jedoch das Salz in ganz kleinen Portionen in ein

Digitized by Google

größeres Quantum Wasser ein, indem man die kleinsten Brocken sehr sorgfältig zerdrückt und eifrig umrührt, dann löst es sich — merkwürdig langsam — auf, aber schließlich doch relativ reichlich. Aus der Lösung scheiden sich nach längerem Stehen klare körnige Krystalle ab, die wahrscheinlich mit dem unten beschriebenen Sulfatperchlorat (4:1) mit 2 Mol. Krystallwasser identisch sind. Das Verhalten erinnert sehr an das der Sulfate von manchen seltenen Erden, wie vielleicht auch die beschriebene komplexe Schwefelsäure mit den bekannten Doppelsulfaten der Erdmetalle in Parallele zu stellen ist.

Wenn die aus der Perchloratlösung mit verdünnter Schwefelsäure gefällten blättrigen Krystalle längere Zeit (etwa 2 Tage) unter der Mutterlauge liegen bleiben, verwandeln sie sich in körnige, anscheinend würfelförmige Krystalle. Dieselben wurden nicht gewaschen, sondern nur scharf abgesaugt und abgepreßt. Sie reagieren neutral. Nach zweitägigem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure waren sie gewichtskonstant. Auf Grund der Analyse liegt wieder das *Sulfatperchlorat (4:1)*, aber mit nur *2 Mol. Krystallwasser*, vor:

0,2717 g gaben 0,1224 Au und 0,1992 $BaSO_4$;
d. h. $Au : SO_4 = 1 : 1{,}37 = 3 : 4$

Ber. für $[Au(NH_3)_4]_3(SO_4)_4(ClO_4).2H_2O$		Gef.
Au	44,96	45,05
SO_4	29,21	30,16

Aus der Lösung des Chlorats wurde durch Schwefelsäure oder Sulfate kein analoges Sulfatchlorat gefällt.

Chromat, $[Au(NH_3)_4]_2(CrO_4)_3$.

Der aus einer Lösung des Tetramminnitrats durch neutrale Kaliumchromatlösung gefällte hellgelbe, feinflockige Niederschlag wurde mit Wasser ausgewaschen und dann auf Ton und zuletzt im Vakuum getrocknet. Er ist in Wasser fast unlöslich und wird von verdünnter Salz- oder Salpetersäure in feuchtem Zustande glatt, in trockenem hingegen nur mehr sehr langsam gelöst.

Digitized by Google

I. 0,2073 g gaben 0,0949 Au und 0,0524 Cr_2O_3.
II. 0,2067 g „ 0,0950 Au.

Ber. für $[R]_2(CrO_4)_3$		Gef.	
Au	44,87	45,78	45,95
Cr	39,63	39,09	—

Es liegt also das normale Chromat vor. Nach den Erfahrungen beim Sulfatperchlorat erschien es nicht unmöglich, daß die primäre Fällung irgend ein Chromatnitrat war, welches erst beim Waschen unter Zersetzung das Chromat lieferte. Die Untersuchung der unverdünnten, über dem Niederschlag befindlichen Mutterlauge ergab aber, daß von vornherein sämtliche drei Nitratreste frei in Lösung sind.

B. Die Umwandlungen der Tetramminsalze.

In wäßriger Lösung.

Durch Erwärmen der wäßrigen Lösung gegen 100° tritt ziemlich schnelle Zersetzung ein unter Bildung sehr explosiver, schmutzigbrauner Produkte, die weniger als 1,5 NH_3 auf 1 Au enthalten.

Verhalten gegen Alkalien und gegen Ammoniak.

Wie schon erwähnt, ist das Nitrat in Alkalilauge oder Ammoniak leichter (1 g in weniger als 10 ccm) löslich als in Wasser; daraus folgt, daß die Tetramminbase selber leicht löslich ist. Sie läßt sich jedoch nicht isolieren, denn die zuerst farblose Lösung zersetzt sich, je nach der Menge des Alkalis mehr oder weniger schnell, unter Gelbfärbung[1]) und schließlicher Fällung von Knallgold. Mit Ammoniak tritt die Zersetzung bei gleicher Konzentration langsamer ein. Auf die Dauer bewirkt bereits das Alkali des Glases (wie sehr gut an einzelnen

[1]) Wenn man im Anfange der Gelbfärbung wieder ansäuert, so erhält man noch unverändertes farbloses Tetramminsalz. Vielleicht geht die Base, die selbst farblos ist, zunächst in eine gelbe Hydroxoverbindung über, die dann entweder zu Knallgold zerfällt oder mit Säure wieder das Tetramminsalz (über ein nicht isoliertes Hydratosalz) liefert.

Digitized by Google

an den Wänden hängenden Tropfen beobachtet werden konnte) die Zersetzung der wäßrigen Lösung. Geringer Säurezusatz macht dieselbe darum wesentlich haltbarer. Das mit Alkalilauge gebildete Produkt (I) ist flockig voluminös, braungelb, enthält weniger als 1,5 Ammoniak und ist sehr explosiv; das durch Ammoniak gefällte (II) ist pulverig, lebhaft ziegelgelb gefärbt, gehört dem Typus Au : N = 1 : 1,5 an und ist normal explosiv.

I. In ungewog. feuchter Probe auf 0,1899 g Au gef. 12,8 ccm $^n/_{10}$-NH_3.

Au : N = 9,6 : 12,8 = 1,0 : 1,33.

II. In ungewog. Probe, lufttrocken, auf 0,1247 g Au gef. 10,4 ccm $^n/_{10}$-NH_3.

Au : N = 6,3 : 10,4 = 1,0 : 1,6.

Außerdem enthalten die Präparate noch NO_3. Als 0,964 g (2,14 M.Mol) Tetramminnitrat mit 2prozentigem Ammoniak auf 30,0 ccm aufgefüllt wurden, ergab sich durch Bestimmung des Nitratgehalts der Lösung (17,5 ccm $^n/_{10}$-NO_3 in 10,0 ccm) ein Gehalt des Niederschlags von 11,7 ccm $^n/_{10}$-NO_3, d. h. Au : NO_3 = 1,0 : 0,55. Durch Einwirkung frischen Ammoniaks wird die Salpetersäure ebenso allmählich entzogen wie das Chlor aus dem Chloridknallgold.

Mit *Natriumcarbonat* gibt das Tetramminnitrat keinen Niederschlag, es scheint also auch das Carbonat leicht löslich zu sein. Isolieren läßt es sich jedoch nicht, weil die (alkalische) Lösung sich allmählich gelb färbt und unter Knallgoldbildung zersetzt.

Verhalten gegen heiße verdünnte Säuren.

Die in der Kälte so beständige Lösung des komplexen Nitrats in verdünnter Salpeter- oder Schwefelsäure wird beim längeren Erwärmen auf dem lebhaft siedenden Wasserbad trüb (aber viel langsamer als die neutrale Lösung) und scheidet allmählich ein ganz *hellgelbes* Knallgold ab. Nach etwa 1 stündigem Erwärmen ist die Fällung vollständig; die Niederschläge wurden

Digitized by Google

dann abgesaugt, mit Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen und mit Alkohol und Äther getrocknet. Sie explodierten nur durch direktes Erhitzen und enthielten, wenn nicht zu lange erhitzt war, Au:N = 1:1,5, wie z. B. die Analyse eines mit Salpetersäure dargestellten Produkts ergab:

Auf 0,1534 g Au gef. 11,5 ccm $^{n}/_{10}$-NH_3 und 3,6 ccm $^{n}/_{10}$-NO_3 (als NH_3);

d. h. $Au : NH_3 : NO_3 = 1{,}0 : 1{,}48 : 0{,}46$.

Absolute Zusammensetzung eines Nitratknallgolds.

Dieselbe wurde festgestellt, um zu entscheiden, welchem Verbindungstypus der nitrathaltige Anteil eines Nitratknallgolds (aus Tetramminnitrat mit heißer verdünnter Salpetersäure dargestellt) angehört. Nachdem eine Vorprobe ergeben hatte, daß dies bei einiger Vorsicht angängig war, wurde eine gewogene lufttrockene Probe ohne Beimischung im verschließbaren Wägeglas über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet — dabei wich die auffallend hellgelbe Farbe der gewöhnlichen braungelben — und dann in der ganzen Portion das Gold, Ammoniak und Nitrat bestimmt.

0,1896 g, lufttrocken, verloren 0,0132 g beim Trocknen, entsprachen also *0,1764 g Trockensubstanz* und gaben 0,1311 g Au, 10,0 ccm $^{n}/_{10}$-NH_3 und 3,5 ccm $^{n}/_{10}$-NO_3 (als NH_3);

d. h. $Au : NH_3 : NO_3 = 6{,}65 : 10{,}0 : 3{,}5 = 1{,}0 : 1{,}50 : 0{,}53$.

Die Summe von Au, NH_3 und NO_3 ist 0,1698, als Differenz bleiben noch 6,6 mg für Sauerstoff, d. i. 0,4 mg-At. O auf 0,665 mg-At. Au, also lange nicht 1 O auf 1 Au.

Nimmt man wieder, wie früher (Abschn. I) beim chlorhaltigen Knallgold an, daß der nitrathaltige Anteil oxydsauerstofffrei ist, so erhält man:

	Au	NH_3	NO_3
im ganzen (mg-At. bzw. -Mol.)	0,665	1,00	0,35
auf $Au_2(NO_3)_2(NH_3)_2NH$ . .	0,35	0,525	0,35
nitratfreier Rest	0,315	0,475	0

Setzt man den neuen Wert $\Sigma(NH_3 + NH_2 + NH) = 0{,}0163$ g ein, so gibt die Gesamtsumme 0,1691 g, als Differenz bleiben jetzt 0,0073 g = 0,456 mg-At. Sauerstoff. Dies auf die 0,315 mg-At. Gold verteilt, gibt recht genau Au:O = 2:3;

Digitized by Google

d. h. der *nitrathaltige Teil* ist wirklich ein oxydfreies *Substitutionsprodukt*, das *Diamidoimidodiaurinitrat* oder *Imidobis-amidogoldnitrat*,

$$NO_3(NH_2)Au.NH.Au(NH_2)NO_3,$$

und das Nitratknallgold ein Gemisch dieses Körpers mit dem Sesquiamminaurioxyd $Au_2O_3.3NH_3$. Die auffallend gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten (im Gegensatz zum Chlorid-Knallgold) erklärt sich daraus, daß die dort in Betracht kommenden Verunreinigungen, zunächst anhaftendes Ammoniak, dann Kieselsäure und Kohlensäure aus dem Ammoniak, durch die Art der Darstellung ausgeschlossen sind. Das hier beschriebene Nitrat-Knallgold stellt darum wohl das reinste — wenn auch nicht einheitliche, so doch genau „detaillierte" — Knallgoldpräparat vor, das im Lauf dieser Arbeit und überhaupt je dargestellt worden ist.

Das durch Erhitzen der verdünnt schwefelsauren Lösung der komplexen Schwefelsäure oder des sauren Sulfats (s. oben) hergestellte *Sulfatknallgold* gab ganz analoge Resultate.

Einwirkung von Halogeniden usw.

Die Einwirkung von Halogeniden in bestimmten molekularen Verhältnissen auf das Tetramminnitrat wurde ursprünglich untersucht in der Hoffnung, daß bei den von vornherein wohldefinierten Ausgangsprodukten und der anfänglichen Homogenität des Reaktionsgemisches — Bedingungen, die bei der Einwirkung von Ammoniak auf Goldchlorid nicht erfüllt sind — auch wohldefinierte, einheitliche Knallgoldpräparate erhalten würden. Wie schon erwähnt, entstehen aber auch hier genau wie nach den andern Methoden direkt immer Gemische von säurehaltigem und -freiem Produkt.

Die *Methode* war im allgemeinen die folgende: 20,0 ccm $^n/_{20}$-Tetramminnitratlösung (= 1 M. Mol) wurden in einem 50 ccm-Meßkolben mit einem abgemessenen Volum normal-

Digitized by Google

Halogenidlösung versetzt, dann sofort mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, gut umgeschüttelt und nach dem vollständigen Absitzen die Bestandteile der Lösung in einer (oder mehreren) herauspipettierten Probe bestimmt.[1]) Der Gehalt des Niederschlags[2]) ergibt sich als Differenz. Die angewandte Goldsalzlösung entspricht jedesmal 10,0 ccm $^n/_{10}$-Au, 40,0 ccm $^n/_{10}$-NH_3 und 30,0 ccm $^n/_{10}$-NO_3. Der Goldgehalt des Niederschlags ist, da die Fällungen immer (mit einer Ausnahme) vollständig waren, konstant = 10,0. Die angegebenen Zahlen bedeuten, wenn nichts anderes angegeben, immer ccm $^n/_{10}$.

Chlorkalium.

a) *1 Mol.* (4,0 ccm $^n/_4$). Die Lösung wird langsam gelb, dann trüb; erst nach mehreren Tagen ist alles klar abgesetzt. Die Fällung des Golds ist praktisch quantitativ, durch Schwefeldioxyd wurden aus der Lösung eben Spuren des Metalls gefällt. Lösung neutral.

In 24,9 ccm Lösung 12,1 NH_3 und 3,7 Cl;
im Niederschlag Au : NH_3 : Cl = 10 : 15,8 : 2,6.

b) *1 Mol.* (2,0 ccm $^n/_2$). Verhalten wie bei a).

In 20,0 ccm Lösung 9,7 NH_3 und 11,1 NO_3 (als NH_3), ferner in 20 ccm Lösung 2,9 Cl;
im Niederschlag Au : NH_3 : Cl : NO_3 = 10 : 15,75 : 2,75 : 2,25.

c) *2 Mol.* (4,0 ccm $^n/_2$). Wird schnell gelb, nach einiger Zeit trüb, sitzt ziemlich schnell ab. Fällung des Golds quantitativ. Lösung neutral.

In 20,0 ccm Lösung 9,75 NH_3 und 11,3 NO_3, ferner in 20,0 ccm Lösung 6,6 Cl;
im Niederschlag Au : NH_3 : Cl : NO_3 = 10 : 15,6 : 3,5 : 1,75.

---

[1]) Zur Vermeidung von verschiedenartiger Bestrahlung, damit nicht durch das Umdestillieren des Wassers Konzentrationsänderungen an der Oberfläche einträten, wurden die Gefäße im Dunkeln aufbewahrt. Außerdem wurde einige Zeit vor der Probeentnahme für eine möglichste Durchmischung der oberen Schichten gesorgt.

[2]) Die Niederschläge waren im allgemeinen nicht locker, sondern sofort pulverig; in der Farbe gelb bis braungelb.

Digitized by Google

d) *2 Mol.* (8,0 ccm $^n/_4$). Verhalten wie bei c).

In 20,0 ccm Lösung 9,8 NH_3 und 11,15 NO_3, ferner in 20,0 ccm Lösung 6,5 Cl;
im Niederschlag Au : NH_3 : Cl : NO_3 = 10 : 15,5 : 3,75 : 2,1.

e) *3 Mol.* (6,0 ccm $^n/_2$). Wird schnell gelb und trüb und sitzt prompt ab. Lösung neutral.

In 20,0 ccm Lösung 9,75 NH_3 und 11,8 NO_3, ferner in 20,0 ccm Lösung 10,2 Cl;
im Niederschlag Au : NH_3 : Cl : NO_3 = 10 : 15,65 : 4,5 : 0,5.

f) *5 Mol.* (10,0 ccm $^n/_2$). Gelbfärbung und Trübung noch schneller. Lösung neutral.

In 20,0 ccm Lösung 9,65 NH_3 und 12,25 NO_3, ferner in 10,0 ccm Lösung 8,9 Cl;
im Niederschlag Au : NH_3 : Cl : NO_3 = 10 : 15,9 : 5,5 : 0.

g) *8 Mol.* (16,0 ccm $^n/_2$). Verhalten ähnlich f).

In 20,0 ccm Lösung 9,5 NH_3;
im Niederschlag Au : NH_3 = 10 : 16,25.

h) *8 Mol.* (16,0 ccm $^n/_2$). Wie bei g).

In 20,0 ccm Lösung 9,55 NH_3 und 12,05 NO_3, ferner in 5,0 ccm Lösung 7,45 Cl;
im Niederschlag Au : NH_3 : Cl : NO_3 = 10 : 16,15 : 5,5 : 0.

i) *12 Mol.* (24,0 ccm $^n/_2$). Sofort gelb, Niederschlag schnell absitzend. Lösung neutral.

In 20,0 ccm Lösung 9,5 NH_3 und 12,2 NO_3, ferner in 5,0 ccm Lösung 11,38 Cl;
im Niederschlag Au : NH_3 : Cl : NO_3 = 10 : 16,25 : 6,2 : 0.

Chlorammonium.

a) *2 Mol.* (2,0 ccm $^n/_1$). Gelbfärbung tritt schnell ein, allmählich Fällung.

In 15,0 ccm Lösung 13,5 NH_3 und 4,9 Cl, ferner in 10,0 ccm Lösung 5,4 NO_3;
im Niederschlag Au : NH_3 : Cl : NO_3 = 10 : 14,85 : 3,55 : 3,0.

b) *4 Mol.* (4,0 ccm $^n/_1$). Verhalten ähnlich a).

In 10,0 ccm Lösung 12,9 NH_3 und 5,7 NO_3, ferner in 10,0 ccm Lösung 7,0 Cl;
im Niederschlag Au : NH_3 : Cl : NO_3 = 10 : 15,2 : 4,7 : 1,5.

Digitized by Google

c) *6 Mol.* (6,0 ccm $^n/_1$). Verhalten wie vorher.

In 10,0 ccm Lösung 16,95 NH_3 und 5,75 NO_3, ferner in 10,0 ccm Lösung 10,8 Cl;
im Niederschlag Au : NH_3 : Cl : NO_3 = 10 : 15,25 : 5,55 : 1,25.

d) etwa 20 *Mol.* Dieser Versuch fällt aus dem Rahmen der übrigen heraus: In 25,0 ccm $^n/_{20}$-Tetramminnitratlösung (= 1,25 M.Mol) wurden 1,39 g festes Chlorammonium eingetragen, so daß bei einem Gesamtvolum von 26,0 ccm die Lösung — vor eingetretener Zersetzung — gerade *1normal* war in bezug auf *Chlorammonium.* Die Fällung trat schnell ein. Zur Analyse kamen abpipettierte Proben der klaren Lösung.

In 2,0 ccm Lösung 22,3 NH_3 und 19,05 Cl; ferner in 4,92 ccm Lösung 7,08 NO_3, d. h. alle Salpetersäure ist in Lösung;
im Niederschlag Au : NH_3 : Cl = 10 : 16,1 : 9,9 = etwa 1 : 1,5 : 1.

Das abgepreßte Produkt (nicht ausgewaschen) explodiert beim Erhitzen nur schwach und in einzelnen Teilen. In ihm liegt offenbar der chlorhaltige Bestandteil des Chlorid-Knallgolds, das *Diamidoimidodiaurichlorid* oder *Imido-bis-amidogoldchlorid*

$$Cl(NH_2)Au.NH.Au(NH_2)Cl$$

in verhältnismäßig reinem Zustande vor. Unter der Einwirkung von stärkerer Salmiaklösung (etwa halb gesättigt) nimmt dasselbe wieder Ammoniak auf: Zur Analyse wurde nur scharf abgesaugt und (ohne Auswaschen) abgepreßt.

0,2690 g, lufttrocken, gaben 0,1812 g Au, 17,8 ccm $^n/_{10}$-NH_3 und 9,9 ccm $^n/_{10}$-Cl;
d. h. Au : N : Cl = 9,2 : 17,8 : 9,9 = 1,0 : 1,93 : 1,08.

Zieht man, für anhängendes Chlorammon, wie früher 0,08 NH_3 und Cl ab, so bleibt

Au : N : Cl = 1,0 : 1,85 : 1,0,

d. h. nahezu 1:2:1. Das Chlorid-Knallgold geht also durch konz. Salmiaklösung in Diamidogoldchlorid über, aus dem es selber durch Einwirkung von Ammoniaklösung entsteht.

Digitized by Google

Eine Zusammenstellung der bei der Einwirkung von Chlorkalium und von Chlorammonium auf das Tetramminnitrat erhaltenen Produkte findet sich im theoretischen Teil.

Die weiteren Versuche sind wieder nach dem alten Schema ausgeführt.

Bromkalium.

a) *1 Mol.* (5,0 ccm $^n/_5$). Sofort Bräunung und sehr schnell braungelbe Fällung.

In 20,0 ccm Lösung 9,8 NH_3 und 11,15 NO_3; ferner in 20,0 ccm Lösung 2,38 Br;
im Niederschlag $Au:NH_3:Br:NO_3 = 10:15,5:4,05:2,15$.

b) *3 Mol.* (15,0 ccm $^n/_5$). Verhalten wie bei a).

In 20,0 ccm Lösung 9,85 NH_3 und 11,6 NO_3; ferner in 20,0 ccm Lösung 9,65 Br;
im Niederschlag $Au:NH_3:Br:NO_3 = 10:15,4:5,9:1,0$.

Beide Produkte explodieren beim Erhitzen wie das Chlorid-Knallgold.

Jodkalium.

a) *1 Mol.* (5,0 ccm $^n/_5$). Fällt sofort dunkelbraun. Anfangs bleibt eine hartnäckige bräunliche Trübung, die nach längerem Stehen klar absitzt. Die Lösung ist dann farblos, also frei von elementarem Jod.

In 20,0 ccm Lösung 11,2 NH_3 und 12,0 NO_3; ferner in 20,0 ccm 0,3 J;
im Niederschlag $Au:NH_3:J:NO_3 = 10:12,0:9,25:0$.

Der abfiltrierte, ausgewaschene Niederschlag explodiert (mäßig stark) beim trockenen Erhitzen, nicht aber durch Reiben, obwohl sein Ammoniakgehalt kleiner als 1,5! Er enthält kein freies Jod und löst sich in Salzsäure ohne wesentlichen Rückstand.

b) *3 Mol.* (15,0 ccm $^n/_5$). Sofort dunkelbraune Fällung, rasch klar absitzend. Lösung gelb von (wenig) freiem Jod, enthält kein Gold.

Digitized by Google

In 20,0 ccm Lösung 11,45 NH_3 und 12,1 NO_3; ferner in 10,0 ccm Lösung (mit Thiosulfat) 0,1 freies J und in 10,0 ccm Lösung (nach Reduktion mit SO_2) 3,65 Gesamt-J;

im Niederschlag $Au:NH_3:J:NO_3 = 10:11,4:11,74:0$.

Der abfiltrierte Niederschlag enthält nur Spuren von freiem Jod. Er explodiert beim Erhitzen nur schwach.

In überschüssigem, konz. Jodkalium löst sich das jodhaltige (und überhaupt ein jedes) Knallgold wieder auf zu Aurijodidjodkalium AuJ_4K; mit verdünntem Jodkalium geht selbst bei Anwendung eines großen Überschusses kaum etwas in Lösung.

Rhodanammonium.

1 Mol. (10,0 ccm $^n/_{10}$). Bereits mit dem ersten Tropfen tritt sofort Fällung ein. Der Niederschlag hat die gewöhnliche braungelbe Farbe, wurde aber beim Stehen unter der farblosen Flüssigkeit allmählich an der Oberfläche dunkel. Das in trockenem Zustande dunkel gefärbte Rhodan-„Knallgold" explodiert *nicht* beim Erhitzen.

In 20,0 ccm Lösung 1,45 Rhodan;

daraus würde sich berechnen $Au:CNS = 10:6,4$. Es ist aber bereits nicht unerheblich Gold in Lösung, als Doppelrhodanid $Au(CNS)_4NH_4$, — und nicht etwa als unzersetztes Tetramminsalz, denn durch weiteren Rhodanidzusatz wird nichts gefällt. Das bedeutet also eine besonders große Tendenz zur Bildung des komplexen Anions, d. h. eine besonders große Radikalaffinität zwischen Gold und Rhodan (d. h. wohl Schwefel).

Dem entsprechend löst sich ein aus Tetramminsalz mit konz. Ammoniumrhodanid-Lösung gefälltes Knallgold im Überschuß des Fällungsmittel glatt auf. Die Lösung ist erst gelb, wird aber allmählich farblos. Sogar mit verdünnter ($^n/_{10}$) Rhodanidlösung kann man das gefällte Knallgold wieder in Lösung bringen (Unterschied von Jodid), allerdings braucht man davon einen großen Überschuß. Die Lösung reagiert stark alkalisch, von den freigemachten 4 Mol. Ammoniak.

Digitized by Google

Mit *Cyanid*, *Sulfit* und *Thiosulfat*, die sich im Verhalten ganz dem Rhodanid anschließen, wurden keine quantitativen Versuche angestellt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. V. Kohlschütter (Bern, früher Straßburg), auf dessen Anregung die vorliegende Arbeit vor einer Reihe von Jahren begonnen wurde, und der mir jederzeit mit seinem Rate gerne zu Seite stand, sage ich auch an dieser Stelle herzlichen Dank.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Helsingfors.

Konstitutionsbestimmungen in der Camphengruppe;

von *Ossian Aschan.*

[Sechste Abhandlung.]

Über die Isomerie des Methylcamphenilols und Camphenhydrats.[1])

(Eingelaufen am 1. Mai 1915.)

Vom Campher bzw. dem damit genetisch eng verknüpften Camphen leiten sich bekanntlich vier isomere bicyclische Alkohole $C_{10}H_{17}.OH$ ab, nämlich das längst bekannte *Borneol* und *Isoborneol*, ferner das von Tschugaew entdeckte und von Moycho und Zienkowski[2])

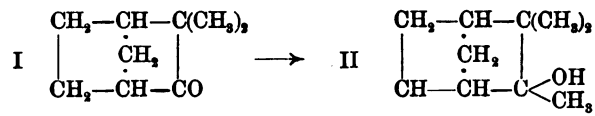
[1]) Frühere Abhandlungen s. diese Annalen **375**, 336 (1910); **383**, 1, 39, 52 (1911); **398**, 299 (1913).

[2]) Diese Annalen **340**, 58 (1905).

Digitized by Google

untersuchte *Methylcamphenilol*, sowie das von mir[1]) vor einiger Zeit dargestellte *Camphenhydrat.* Während die beiden ersten nunmehr als die dem Campher entsprechenden geometrisch isomeren, sekundären Alkohole allgemein anerkannt sind[2]), ist die Isomerie der beiden letzteren noch nicht klargelegt worden.

Methylcamphenilol entsteht aus Camphenilon mittelst Methylmagnesiumjodids, wobei keine Umlagerung anzunehmen ist. Da auch die Konstitution des Camphenilons (I) feststeht[3]), so kommt dem Methylcamphenilol die Formel II zu:



Bei der Strukturbestimmung des Camphenhydrats, das aus Camphenhydrochlorid durch Einwirkung von Kalkmilch bzw. 2 proz. Kalilauge schon bei etwa 60° entsteht, hat man folgendes in Erwägung zu ziehen. Für das Camphen, das entgegen früheren Ausnahmen[4]) einheitlich ist[5]), wurde nach neueren Untersuchungen[6]) die alte Wagnersche Formel festgestellt. Bei der Addition von Chlorwasserstoff an Camphen, der ersten Bildungsstufe des Camphenhydrats, findet keine Umlagerung statt. Dies konnte ich in folgender Weise zahlengemäß nachweisen: Ein rechtsdrehendes Camphen, das über sein linksdrehendes Hydrochlorid durch Verrühren mit verd. Alkali

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1092 (1905); diese Annalen **383**, 1, 15 (1911).

[2]) Vgl. A. Hesse, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1127 (1906).

[3]) Bouveault und Blanc, Compt rend. **146**, 233 (1908); **147**, 1314 (1908); vgl. auch Harries und Palmén, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1432 (1910).

[4]) Moycho und Zienkowski, diese Annalen **340**, 41, 51 (1905).

[5]) Aschan, diese Annalen **383**, 39 (1911).

[6]) Vgl. Auwers, diese Annalen **387**, 240, 251 (1912); Buchner und Wiegand, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 759 (1913); Aschan, diese Annalen **398**, 299 (1913); Lipp, ebenda **399**, 241 (1913); **402**, 344 (1914).

Digitized by Google

zu ein schwach linksdrehendes Camphenhydrat verwandelt worden war, wurde aus letzterem durch milde Wasserabspaltung in Camphen mit der ursprünglichen Drehung zurückverwandelt[1]):

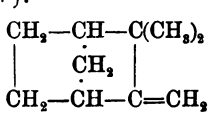
	Ursprüngliches Camphen	→	Camphen-hydrochlorid	→	Camphen-hydrat	→	zurückerhaltenes Camphen
$a]_D$	+ 12,85		− 6,40		− 2,89		+ 12,63

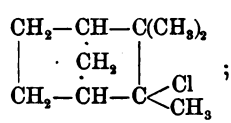
Ferner wurde ein Camphenhydrochlorid mit unveränderter Drehung zurückgewonnen, wenn es zunächst in Camphenhydrat verwandelt und daraus wieder mit Chlorwasserstoff regeneriert wurde:

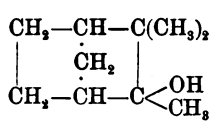
	Camphen-hydrochlorid	→	Camphen-hydrat	→	Camphen-hydrochlorid
$[a]_D$	− 6,40		− 2,89		− 6,49

Hätte nämlich eine Umlagerung in die Kampfergruppierung und zurück stattgefunden — die einzige hierbei sonst bekannte — so wäre dabei gewiß die ursprüngliche Drehung verändert worden.[2])

Aus den beiden Zahlenreihen folgt ferner, daß auch das beteiligte Camphenhydrat ohne Umlagerung des ursprünglichen Camphenskeletts entsteht, mithin *ein wahres Camphenderivat* ist. Von der Wagnerschen Camphenformel (III) ausgehend, gelangt man somit zur folgenden *Struktur für Camphenhydrochlorid* (IV), *sowie für Camphenhydrat* (V):

III 

IV 

V 

Die zweite Additionsmöglichkeit an die semicyklische

---

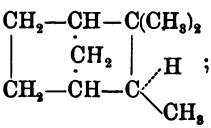
[1]) Diese Annalen 383, 9 (1911).

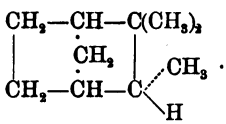
[2]) Ein Beispiel hierzu liefert die Bildung von inaktivem Isoborneol bzw. Campher aus aktivem Camphen.

Digitized by Google

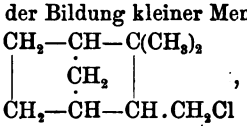
Bindung, unter Bildung eines Chlorids[1]) bzw. Alkohols mit der Seitenkette $-CH_2Cl$ bzw. $-CH_2.OH$, braucht nicht in Betracht gezogen zu werden, da sowohl Camphenhydrochlorid wie Camphenhydrat das typische Verhalten eines tertiären Chlorids bzw. Alkohols besitzen, worauf ich früher hingewiesen habe.[2])

Die Formel V für Camphenhydrat fällt, wie ersichtlich, mit dem des Methylcamphenilols (II. oben) strukturell zusammen. Die beiden Körper sind aber nicht substantiell identisch. Nach Moycho und Zienkowski[3]) schmilzt Methylcamphenilol bei 117—118° und siedet bei 204—206°. Ich kann den Siedepunkt bestätigen, bei meinen Präparaten konnte ich aber niemals einen so hohen Schmelzpunkt wie die obigen beobachten, vielleicht weil ich ein aktives Methylcamphenilol unter Händen hatte. Für das Phenylurethan desselben habe ich 126° gefunden, gegen die Angabe 127—128° bei Moycho und Zienkowski. Die Nichtidentität der beiden tertiären Alkohole geht nun daraus deutlich hervor, daß der Schmelzpunkt des Camphenhydrats bei 150—151° (bei einem Siedepunkt von 206—207,5°), sowie der des von mir neuerdings dargestellten *Phenylurethans* desselben bei 89° liegt. Folglich muß die Isomerie von sterischer Art sein, im Sinne der Formeln

VI  ;

VII  .

---

[1]) Damit wird die Möglichkeit der Bildung kleiner Mengen des entsprechenden *primären* Chlorids,  , nicht in Abrede gestellt, um so weniger, als ich früher (diese Annalen **383**, 11 [1911]) festgestelllt habe, daß dem gewöhnlichen rohen Camphenhydrochlorid ein viel schwerer spaltbares Chlorid in kleiner Menge beigemengt ist. das diese Formel besitzen könnte.

[2]) Diese Annalen **383**, 6, 16ff. (1911).

[3]) Diese Annalen **340**, 59 (1905).

Digitized by Google

Methylcamphenilol und Camphenhydrat werden folglich in demselben Verhältnis geometrisch isomerer Körper zueinander stehen, wie in der Camphergruppe Borneol und Isoborneol.

Auch in dem sehr ähnlichen, in vielen Fällen völlig gleichen Verhalten der beiden Alkohole spiegelt sich die strukturelle Gleichheit wieder. Als Moycho und Zienkowski[1]), zwecks Darstellung des Acetats, Methylcamphenilol mit Eisessig und wenig verdünnter Schwefelsäure (von 50 Proz.) kurze Zeit auf 60° erwärmten, erhielten sie, neben Camphen und als sekundäres Reaktionsprodukt aus diesem, *Isobornylacetat.* Damit übereinstimmend verhält sich meinen Erfahrungen nach das Camphenhydrat.[2]) Hier genügt kurzes Erwärmen mit stark verdünnten Mineralsäuren bzw. schon kurzes Kochen mit Eisessig, um die vollständige Spaltung des Alkohols in Camphen und Wasser zu bewirken. Auf Zusatz einiger Tropfen 50prozentiger Schwefelsäure erfolgt auch hier leicht Isobornylacetatbildung.

Aus einer im experimentellen Teil mitgeteilten Methode zur Unterscheidung der vier isomeren Alkohole Borneol, Isoborneol, Methylcamphenilol und Camphenhydrat, sowie aus einigen anderen daselbst angegebenen Umständen geht dagegen das unterschiedliche Verhalten des Camphenhydrats und Methylcamphenilols hervor.

Bei der Bildung von Methylcamphenilol aus Camphenilon nach Grignard ist die Entstehung des stereomeren Camphenhydrats nicht ausgeschlossen. Schon Moycho und Zienkowski erhielten beim Destillieren des Rohalkohols tatsächlich höhere und niedere Fraktionen[3]); da sie aber aus allen beim Umkrystallisieren aus Petroläther das bei 117—118° schmelzende Produkt erhielten, so hielten sie „die Möglichkeit der Existenz

[1]) Diese Annalen **340**, 60 (1905).

[2]) Diese Annalen **383**, 15, 23 (1911); Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1093 (1908).

[3]) Diese Annalen **340**, 60 (1905).

Digitized by Google

zweier isomerer Alkohole für ausgeschlossen". Nun zeigen meine Versuche, daß sowohl Methylcamphenilol wie Camphenhydrat in dem genannten Lösungsmittel beinahe zerfließlich sind. Die Nachweisbarkeit derselben durch Umkrystallisieren ist also illusorisch. Tatsächlich besitzt das rohe synthetische Methylcamphenilol den eigentümlichen fischähnlichen Geruch des rohen Camphenhydrats.

Ich war wiederholt bemüht, in dem niedrig (bei 80—90°) schmelzenden Methylcamphenilol das beigemengte Isomere nachzuweisen. Da die beiden Alkohole fast denselben Siedepunkt besitzen und sich durch die eminente Löslichkeit bzw. Zerfließlichkeit in allen nicht wasserhaltigen Lösungsmitteln (aus letzteren fallen sie aber wieder ölig oder halbfest aus) auszeichnen, so hatte ich bei der Trennung mit viel größeren Schwierigkeiten zu kämpfen als zu ihrer Zeit Montgolfier[1]) und Haller[2]), als sie bei ihren klassischen Untersuchungen über die gleichzeitige Bildung der beiden „Camphole", des Borneols und Isoborneols, bei der Reduktion des Camphers die Isolierung derselben voneinander durchführten. Ich mußte schließlich diese auf die Trennung gerichtete langwierige Arbeit als aussichtslos aufgeben.

Auch die Phenylurethanbildung mittelst Carbanils stellte sich als sehr schwierig heraus, da das Reagens aus den beiden tertiären Alkoholen z. T. Wasser unter Bildung von Carbanilid abspaltete, das sich den Phenylurethanen beimengte. Aus Methylcamphenilol erhielt ich nach längerem Stehen der Komponenten in Gegenwart von wenig Petroläther das von Moycho und Zienkowski beschriebene Phenylurethan $C_6H_5.NH.CO.OC_{10}H_{17}$, das in langen Nadeln krystallisiert, allerdings mit etwas niedrigerem Schmelzp. (126 statt 127—128°). Die Mutterlauge roch deutlich nach Camphenhydrat. Doch konnte

[1]) Dissertation, Paris (1878), S. 59.

[2]) Compt. rend. **109**, 188 (1889); Ann. chim. phys. [6] **27**, 421 (1892).

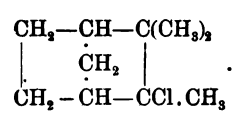
Digitized by Google

kein zweites Phenylurethan aufgefunden werden. Ein ergänzender Versuch mit rohem Camphenhydrat zeigte, daß die Carbanilidbildung auch während mehrwöchigen Stehens fortdauerte. Erst beim Erhitzen wurde, allerdings nur in kleiner Ausbeute, das bisher unbekannte, bei 89° schmelzende *Phenylurethan des Camphenhydrats*, $C_6H_5.NH.CO.OC_{10}H_{17}$, erhalten. Ein zweites Phenylurethan konnte aber nicht aufgefunden werden.

Trotzdem darf man, sowohl auf Grund der eingangs erörterten Synthese der beiden tertiären Alkohole wie auch ihrem allgemeinen Verhalten nach, als feststehend betrachten, daß *Methylcamphenilol und Camphenhydrat* im Sinne der obigen Formeln VI und VII *geometrisch isomer sind.*

Zum Illustrieren der Konfiguration der beiden Alkohole könnte man allerdings Raumformeln konstruieren, worauf ich jedoch verzichte, da sie sich nicht beweisen lassen.

Der experimentelle Teil enthält ferner den strukturellen Identitätsnachweis für die Produkte der Formel $C_{10}H_{17}Cl$, die einerseits durch Addition von Chlorwasserstoff an Camphen, andererseits durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Borneol bzw. Isoborneol entstehen, insofern sie nämlich sämtlich Camphenhydrat in reichlicher Ausbeute liefern. Wegen der Beziehung zum Camphenhydrat muß dieses in den genannten Fällen entstehende Chlorid folgende früher nicht festgestellte Struktur besitzen:



An den Experimenten waren hauptsächlich Herr Stud. H. Mikkonen sowie mein Privatassistent Herr T. A. Sütonen beteiligt.

Digitized by Google

Experimenteller Teil.

1. Untersuchung des rohen Camphenhydrats.

Dieser Teil der Arbeit sollte feststellen, ob verschiedene Camphenhydrate bei der Einwirkung von verdünntem Alkali (Kalkmilch), 1. auf die durch Addition von Chlorwasserstoff an Camphen, bzw. 2. und 3. auf die durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Borneol und Isoborneol entstehenden Chloride $C_{10}H_{17}Cl$ sich bilden, und wenn dies teilweise oder vollständig der Fall sei, ob Methylcamphenilol als Begleiter des Camphenhydrats aufträte. Die betreffenden Chloride wurden erhalten wie folgt:

1. Zur Darstellung von Camphenhydrochlorid wurden zweimal je 100 g Camphen (Siedep. 158—159°; $[\alpha]_D = +40{,}9$) in 40 ccm absolutem Äther gelöst und etwas mehr als die berechnete Menge Chlorwasserstoff eingeleitet. In dem einen Versuch fand die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur (Probe *1a*), im zweiten unter Eiskühlung (Probe *1b*) statt. Nach Entfernung des Äthers mittelst eines Luftstromes wurde der fast trockene Rückstand auf porösen Tellern getrocknet.

2. und 3. Für die Darstellung der derart bezeichneten Chloride wurden nach Wallach[1]) je 45 g Borneol[2]) bzw. Isoborneol[3]) zu je 60 g mit 80 ccm Petroläther in einer Retorte überschichteten PCl_5 in kleinen Portionen gegeben. Die von überschüssigem Phosphorchlorid abgegossene und mit Wasser (bzw. etwas Alkohol) von $POCl_3$ befreite Lösung wurde verdunstet und der Rückstand auf porösen Tellern getrocknet.

Zur Überführung der vier Chloridproben in den Alkohol (Camphenhydrat) wurde 100 g *frischer* gebrannter

[1]) Diese Annalen **230**, 231 (1885); Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 919 (1892).

[2]) l-Borneol aus sibirischem Fichtennadelöl (Schmelzp. 202 bis 204°).

[3]) Gereinigtes, synthetisches Isoborneol des Handels (Schmelzp. 210—212°).

Digitized by Google

Kalk mit 200 ccm Wasser *auf einmal* übergossen und nachher zu dieser äußerst fein verteilten Kalkmilch noch anderthalb Liter Wasser gegeben. 100 g der mittelst 5—10 ccm Benzol verflüssigten Chloride wurden dann während 12 Stunden bei 60°, gegen Ende bei 80° kräftig verrührt, so daß eine feine Emulsion gebildet wurde. Nach der angegebenen Zeit zeigten sich kleinere mit Äther abgeschiedene Proben chlorfrei. Die erhaltenen Produkte wurden mit Dampf abdestilliert, wobei sämtliche vier in dem Kühlrohr völlig fest abgesetzt wurden. Alle Proben zeigten den dem Camphenhydrat eigenen schimmelig-fischartigen Geruch.

In den beiden Tabellen sind die Schmelzpunkte der rohen (und im Vakuum getrockneten) sowie der ein-, zwei- bzw. dreimal aus Petroläther vom Siedep. 33—42° umkrystallisierten Camphenhydrate, und zwar aus zwei

Tabelle I. *Schmelzpunkte.*

Ausgangsmaterial	Die rohen Chloride	Die rohen Camphen-hydrate	Nach 1. Um-krystalli-sieren	Nach 2. Um-krystalli-sieren	Nach 3. Um-krystalli-sieren
1 a) aus Camphen	122—131°	116—120°	134—138°	148—151°	keine Erhöhung
1 b) „ „	136—141	122—125	136—140	147—151	„
2) „ Borneol	120—123	126—132	142—150	153—161	167—169°
3) „ Isoborneol	135—140	129—134	145—150	150—151	keine Erhöhung

Tabelle II. *Schmelzpunkte.*

Ausgangsmaterial	Die rohen Chloride	Die rohen Camphen-hydrate	Über 190° siedendes Camphen-hydrat	Nachher einmal umkrystallisiertes Camphen-hydrat
1 a) aus Camphen	129—131°	120—121°	136—140°	147—150°
1 b) „ „	133—135	122—125	136—140	147—150
2) „ Borneol	136—139	128—132	105—110	145—150
3) „ Isoborneol	143—146	129—135	123—127	148—151

Digitized by Google

verschiedenen Darstellungen, enthalten. In den Schmelzdunkten der Rohprodukte treten nicht unbeträchtliche Schwankungen auf.

Um festzustellen, ob die aus den Chloriden 1, 2 und 3 erhaltenen Alkohole identisch waren, wurden noch die Schmelzpunkte der Mischungen dieser in der Tabelle II, letzte Spalte, erwähnten Proben ausgeführt:

Tabelle III.

Angewandtes Versuchsmaterial	Schmelzpunkt desselben	Schmelzpunkt des Gemenges
Camphenhydrat aus Camphenhydrochlorid 1 a	147—150°	148—150°
„ „ Bornylchlorid	145—150	
„ „ Camphenhydrochlorid 1 a	147—150	146—150
„ „ Isobornylchlorid . . .	148—150	
„ „ Bornylchlorid	145—150	147—151
„ „ Isobornylchlorid . . .	148—151	

Schmelzpunktserniedrigung war also nicht zu beobachten.

Verhalten gegen Essigsäureanhydrid.

Moycho und Zienkowski[1]) hatten angegeben, daß Methylcamphenilol beim Erwärmen mit diesem Agens vollständig in das entsprechende Acetat übergeht. Daher wurde auch das Verhalten der obigen aus Camphenhydrochlorid, Bornyl- und Isobornylchlorid erhaltenen rohen Alkohole (in Mengen von je 10 g) zum Essigsäureanhydrid (20 g) unter Zusatz von je 1 g geschmolzenem Natriumacetat bei 5stündigem Erhitzen auf 60° studiert, um womöglich etwa beigemengtes Methylcamphenilol vom Camphenhydrat zu trennen. Die mit Wasser erwärmten, nachher mit Soda versetzten und mit Äther extrahierten Proben waren fest und enthielten kein Acetat, wohl

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

aber Camphen, was durch Destillation festgestellt wurde. Daß der unveränderte Teil nicht etwa aus Methylcamphenilol besteht, ließ sich dadurch zeigen, daß er sich beim dreimaligen Umkrystallisieren aus Petroläther mit dem Schmelzpunkt 136—138°, 140—145° und 148 bis 150° abschied. Alle Proben verhielten sich ähnlich.

Danach bestehen die *aus den untersuchten Chloriden dargestellten Alkohole sämtlich aus Camphenhydrat.* Da man keine Umlagerung bei der milden Behandlung mit Kalkmilch zu befürchten hat, sind auch die betreffenden Chloride, also *Camphenhydrochlorid*, *Bornylchlorid* und *Isobornylchlorid identisch.*

Unter der *Einwirkung siedenden Acetanhydrids* findet eine teilweise Esterbildung statt. Es wurden 40 g rohes, getrocknetes Camphenhydrat mit 80 g des Anhydrids und 4 g wasserfreiem Na-Acetat $1^1/_2$ Stunden gekocht. Nach Zerstören des überschüssigen Anhydrids, Waschen mit Soda und Extrahieren mit Äther wurde der ölige Rückstand bei gewöhnlichem Druck bis 170°, dann im Vakuum (14 mm) destilliert. Dabei ging die Hauptmenge (8 g) bei 103—105° über. $d\,{}^{15}_{15} = 0{,}9852$. Die Analyse zeigte, daß ein *Acetat* $C_2H_3O.OC_{10}H_{17}$ in annähernd reinem Zustande vorlag:

0,2430 g gaben 0,6490 CO_2 und 0,2392 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{20}O_2$	Gef.
C	73,47	72,83
H	10,20	10,89

Beim Verseifen mit Kali wurde ein Rohalkohol erhalten, der bei 140—155° unscharf schmolz. Bei mehreren Umkrystallisationen aus Petroläther stieg der Schmelzpunkt schließlich auf 190—195°. Der Alkohol war demnach wahrscheinlich ein Gemenge von Camphenhydrat und Isoborneol, von denen letzteres wohl seine Bildung dem Vorhandensein gleichzeitig gebildeten Camphens verdankte.[1])

[1]) Vgl. Moycho u. Zienkowski, diese **Annalen 340**, 60 (1905).

Digitized by Google

Phenylurethan des Camphenhydrats. Je 10 g rohes Camphenhydrat aus Camphenhydrochlorid und Isobornylchlorid wurden mit der berechneten Menge (8,0 g) Carbanil versetzt und zunächst 15 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, wobei sich in den beiden Proben 1,077 g bzw. 1,045 Carbanilid abschieden. Aus dem vereinigten flüssigen Anteile wurde unter 10 mm Druck das überschüssige Carbanil abdestilliert und der flüssige Rückstand zum Verdunsten des überschüssigen Camphenhydrats auf einem großen Uhrglas im Vakuum über Schwefelsäure stehen gelassen. Die abgeschiedenen Krystalle wurden mit wenig Petroläther behandelt und der verhältnismäßig kleine Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag nach einigem Sintern bei 89°.

0,081 g gaben 4,2 ccm Stickgas bei 22° u. 737 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{23}NO_2$	Gef.
N	5,13	5,36

Mischproben mit dem Urethan des Methylcamphenilols (Schmelzp. 126°) schmolzen bei 91—110°. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali im Rohr konnte, wegen der kleinen Menge, die Bildung von Camphenhydrat bei dem festen Alkohol nur dem Geruche nach konstatiert werden.

2. Über Methylcamphenilol.

Moycho und Zienkowski[1]) haben nicht angegeben, wie sie diesen Körper aus Camphenilon darstellten. Diese Kenntnis wäre wichtig gewesen, da es mir trotz wiederholter Versuche nicht gelang, ihre Angaben über gewisse Eigenschaften des Körpers, wie Schmelzpunkt. Umkrystallisierbarkeit aus Petroläther usw., zu bestätigen, Auch der Schmelzpunkt des Urethans und der Siedepunkt des Acetats zeigen Abweichungen.

Das von mir angewandte Camphenilon war teils von einem Camphen mit der Drehung $[\alpha]_D^{18,5} = +40{,}9°$

[1]) Diese Annalen **340**, 58 (1905).

Digitized by Google

über das Camphennitrosit bzw. -nitrosat dargestellt und zweimal bei einem Vakuum von 12 mm, sowie einmal bei gewöhnlichem Druck destilliert. Die Hauptmenge siedete unter 12 mm bei 75—76°, unter gewöhnlichem Druck bei 191—192°. Aus 103 g rohem Camphenilon resultierten in dieser Weise 68 g chemisch reiner Körper. Der Schmelzpunkt war 41—41,25°. In 50,46 prozentiger absolutalkoholischer Lösung ($d_4^{18,5} = 0{,}8775$) wurde bei 18,5° $\alpha_D = +13{,}3°$ ($l = 1$) beobachtet, woraus $[\alpha]_D^{18,5} = +30{,}05$.

Zur *Darstellung von Methylcamphenilol* wurden 7,93 g reines Magnesiumpulver mit 50 ccm absolutem Äther übergossen und 46,4 g in 25 ccm absolutem Äther gelöstes Methyljodid unter gutem Rühren zugetröpfelt. Die dunkelgraue, noch einige Magnesiumflitterchen enthaltende Suspension wurde möglichst vollständig in einen Tropftrichter gespült und in kleinen Portionen in den mit Rührer versehenen Reaktionskolben eingelassen, der eine gekühlte Mischung von 45 g reinen Camphenilons und 50 ccm Äther enthielt, wobei Erwärmung eintrat. Nachher wurde $3^1/_2$ Stunden gekocht, wobei die Farbe der Mischung sich aufhellte, über Nacht warm stehen gelassen, nachher mit Eisstückchen zerlegt und mit Wasserdampf destilliert. Nach Überdestillieren des Äthers trat der feste Alkohol im Kühlrohr auf und wurde daraus wiederholt durch Heißgehen in die gut gekühlte Vorlage getrieben. Der abgesaugte, zerkleinerte und im Vakuum getrocknete Rohalkohol riecht etwas menthol-, aber zugleich camphenhydrat-artig und schmilzt bei 102—103°. Ein Gehalt an Feuchtigkeit erniedrigt den Schmelzpunkt beträchtlich.

Um Camphenilon zu entfernen, wird das Methylcamphenilol mit Hydroxylaminhydrochlorid (10 g) und wasserfreier Soda (7,5 g) in absolut alkoholischer Lösung 6 Stunden lang gekocht, das durch Dampfdestillation isolierte Produkt in Äther aufgenommen und die Lösung mit Natronlauge gut ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde der Äther abdestilliert. Von

Digitized by Google

dem Rückstand siedeten unter 772 mm: 1. 7,6 g bei 203 bis 204,5°, ein Beweis, daß weder Camphenilon noch etwa gebildetes Camphenilol vorhanden war; 2. 19,6 g bei 204,5—205,5° und 3. 8,3 g bei 205,5—209°, davon das meiste bei etwa 206° über. Rückstand 1 g. Irgend eine Zersetzung unter Wasserabspaltung war nicht zu beobachten. Die Schmelzpunkte waren: für 1. 91—92,5°, für 2. 95,5—97°, sowie für 3. 101—102°. Beim Umkrystallisieren der Fraktion 1 aus ganz wenig Petroläther wurde nach dem Trocknen im Vakuum ein Schmelzpunkt von 94—96° erhalten. Die Analysen der Fraktionen ergaben auf Methylcamphenilol stimmende Zahlen:

I. 0,1318 g gaben 0,3773 CO_2 und 0,1350 H_2O.
II. 0,1138 g „ 0,3241 CO_2 „ 0,1170 H_2O.
III. 0,1412 g „ 0,4046 CO_2 „ 0,1469 H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{18}O$	Gef. I	II	III
C	77,92	78,07	77,67	78,15
H	11,68	11,46	11,50	11,64

Zur Bestimmung der Drehung wurde die Fraktion 2 angewandt. Eine 41,42prozentige absolut-alkoholische Lösung ($d_4^{18,5} = +0{,}8712$) zeigte im 1 dm-Rohr $\alpha_D^{18,5} = +5{,}98$, woraus $[\alpha]_D^{18,5} = +16{,}6$.

Die Löslichkeit des Methylcamphenilols in Petroläther (Siedep. 30—70°) war sehr groß, indem etwa $^1/_5$ des Gewichts vom Lösungsmittel schon genügte, um die Substanz in der Wärme zu lösen. Die beim Stehen erhaltenen Krystalle gaben beim Pressen zwischen Filtrierpapier und Stehen im Vakuum fast immer ein niedriger schmelzendes, krystallisiertes Produkt. Auch in anderen Solvenzien ist der Körper sehr löslich, so daß ein Umkrystallisieren nicht gelingt.

Die Darstellung von Methylcamphenilol wurde auch umgekehrt durch Eintröpfeln des Camphenilons in das in absolutem Äther dargestellte Methylmagnesiumjodid ausgeführt. Das angewandte Camphenilon war diesmal,

Digitized by Google

wie bei den Versuchen von Moycho und Zienkowski[1]), als Nebenprodukt bei der Permanganatoxydation von Camphen zu Camphensäure (Camphencamphersäure) erhalten worden. Es hatte den Schmelzp. 41° und sott unter 7 mm Druck zum allergrößten Teil bei 72°. Eine 47,69prozentige absolut-alkoholische Lösung ($d\,^{21}_{4} = 0{,}8706$) drehte im 1 dm-Rohr bei 21° $\alpha_D = +11{,}49°$, woraus $[\alpha]_D = +27{,}67$. Das Semicarbazon schmolz bei 223 bis 224°.

Das nach beendigter Reaktion in obiger Weise isolierte und durch zweimalige Dampfdestillation gereinigte Methylcamphenilol schmolz bei 93—95° und zeigte, in 47,47prozentiger absolut-alkoholischer Lösung polarisiert, die Drehung $[\alpha]_D^{21} = +12{,}7$. Zur Auflösung von 10 g dieses Produkts in der Wärme genügten 1,5 g Petroleumhexan. Die erhaltenen Krystalle schmolzen nachher bei 96°, also sehr niedrig, während Moycho und Zienkowski 117—118° angeben.

Das *Phenylurethan* wurde wie das des Camphenhydrats (s. oben) bereitet, und dabei trat auch hier zunächst etwas Carbanilid auf. Nachher traten nach mehreren Tagen bei gewöhnlicher Temperatur lange Nadeln auf, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol den Schmelzp. 126° zeigten, der sich nicht weiter erhöhte.

Die *Wasserabspaltung* tritt beim *Methylcamphenilol* durch 2stündiges Kochen mit überschüssiger 20prozentiger Schwefelsäure leicht ein. Das gereinigte und getrocknete Produkt wurde über Natrium destilliert und bei 150—160° als erstarrendes Öl aufgefangen. Schon dem Geruch nach war Camphen vorhanden, was durch den Schmelzp. 46,5—47° bestätigt wurde. In etwa 50prozentiger Alkohollösung polarisiert, wurde $[\alpha]_D^{17} = +20{,}9$ erhalten. Da das als Ausgangsmaterial ursprünglich angewandte Camphen die entsprechende Drehung von

[1]) Diese Annalen **340**, 60 (1905).

Digitized by Google

+ 40,9° zeigte, war also der Betrag derselben während der Umwandlungen in der Reihe: Camphen → Nitrosit → Camphenilon → Methylcamphenilol → Camphen etwa auf die Hälfte zurückgegangen.

Das *Acetat des Methylcamphenilols* soll nach Moycho und Zienkowski[1]) durch Erwärmen des Alkohols mit etwa der gleichen Menge Acetanhydrid auf 60° entstehen. Beim Wiederholen des Versuchs wurden 9 g Methylcamphenilol, ein Gemenge von etwa gleichen Teilen der Fraktionen 2 und 3, deren Analysen oben angegeben worden sind, und 10,5 g des Anhydrids 18 Stunden lang im Wasserbade bei 60° erwärmt. Es war jedoch keine Esterbildung zu bemerken, sondern der ursprünglich feste Körper wurde nach dem Entfernen des Anhydrids aus einer Probe zurückerhalten. Als das Gemisch dann weitere 26 Stunden *im kochenden Wasserbade* erhitzt wurde, erfolgte die Esterbildung. Der isolierte, eigentümlich riechende Ester wog 9,9 g. Unter 11 mm Druck ging die Hauptmenge bei 100—102° über. Dichte: $d_4^{18} = 1{,}003$, $[\alpha]_D = + 18{,}9$.

0, 2506 g gaben 0,6778 CO_2 und 0,2297 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{20}O_2$	Gef.
C	73,47	73,69
H	10,20	10,18

Die Verseifung des Esters mit alkoholischem Kali fand viel schwieriger statt als bei Bornyl- bzw. Isobornylacetat und dauerte 20—24 Stunden. Dabei wurde mit Wasserdampf in guter Ausbeute ein fester Körper isoliert, der nach dem Trocknen bei 112—114° schmolz und bei 203—205° siedete. Der Geruch war mit dem des Methylcamphenilols identisch, welcher Körper offenbar in etwas reinerem Zustande als vorher vorlag.

Das Methylcamphenilol bildet also, obwohl schwierig, mit Acetanhydrid ein Acetat und zerfällt nicht, wie das Camphenhydrat, größtenteils in Camphen und Wasser.

---

[1]) Diese Annalen **340**, 60 (1905).

Digitized by Google

3. Einwirkung von kochendem Eisessig auf Camphenhydrat und Methylcamphenilol.

10 g Camphenhydrat, 60 g Eisessig und 2,5 g geschmolzenes Natriumacetat, das zum Neutralisieren von etwa vorhandenen Spuren von Mineralsäuren zugegeben worden war, wurden 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Zusatz von Wasser wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Äther mit verdünnter Natronlauge geschüttelt und nach dem Waschen mit Wasser getrocknet. Der Ätherrückstand (8,55 g) ging fast vollständig vor 160° über, Schmelzpunkt des erstarrenden Destillats 43—44°. Der Körper stellte also Camphen dar. Höher siedeten etwa 1,5 g eines nicht untersuchten Esters, der dem Geruch nach weder Bornyl- noch Isobornylacetat war.

10 g rohes Methylcamphenilol wurden mit 60 g Eisessig und 2,5 g Natriumacetat 1 Stunde lang gekocht, und das Produkt wie oben isoliert. Aus dem zum Teil flüssigen, nach Abpressen zwischen Fließpapier bei 95° schmelzenden Rückstand (9 g) gingen bis 180° nur 0,5 g unter rascher Temperatursteigerung, bei 180—196° 1,2 g, bei 196—202° 6 g über, Rückstand 0,5 g. Die Hauptfraktion schmolz ungereinigt bei 72° und stellte das offenbar von etwas Isobornylacetat verunreinigte Ausgangsmaterial dar.

Methylcamphenilol wird also von kochendem Eisessig *nur wenig affiziert,* während *Camphenhydrat fast vollständig in Camphen übergeht.*

4. Einfache Methode zur Unterscheidung von Borneol, Isoborneol, Methylcamphenilol und Camphenhydrat.

Wenn man 0,5 g dieser Alkohole in 0,5 ccm Eisessig in engem Probierröhrchen (Durchmesser 1,3—1.5 cm) kalt auflöst, zu jeder Probe aus einer engen Pipette etwa 0,05 g Schwefelsäure von 50 Proz. zugibt, nachher die Probe auf einer etwa 2 cm hohen Bunsenflamme bis zum deutlichen Aufsieden (das Sieden darf nicht mehr als etwa 10 Sekunden dauern) erhitzt und sofort auf 10°

Digitized by Google

abkühlt, so zeigen die resultierenden Flüssigkeiten folgendes Verhalten:

Borneol (l-Borneol aus sibirischem Fichtennadelöl, Schmelzp. 202—204°) löst sich erst beim Kochen in der Flüssigkeit auf und scheidet sich beim Abkühlen sofort wieder in Krystallen aus.

Isoborneol (gereinigtes, inaktives, synthetisches vom Schmelzp. 208—210°): die Flüssigkeit trübt sich deutlich beim genügenden Abkühlen auf 10°, die Trübung verschwindet aber bald bei Zimmerwärme (18—20°) und die Flüssigkeit wird wieder klar, ohne daß Schichtbildung eintritt. Kühlt man gleich nach dem Klarwerden wieder andauernd auf 10° ab, so tritt die Trübung von neuem auf.

Methylcamphenilol (bei 204—206° siedend; angewandt wurde das vorher unter 2 bezeichnete, analysierte Präparat): Die Probe *trübt sich nicht beim Erkalten.* Auch wenn man nochmals einen Tropfen der 50prozentigen Schwefelsäure zusetzt und wieder erhitzt, so tritt beim Abkühlen keine Trübung ein. Bemerkung: Rohes Methylcamphenilol, das nicht fraktioniert worden ist, verhält sich anders, indem es — wohl wegen seines Gehalts an Camphenhydrat — schon nach dem Kochen der mit einem Tropfen der Schwefelsäure versetzten Eisessiglösung und Abkühlen Trübung bzw. unbedeutende Schichtbildung zeigt.

Camphenhydrat: Die Probe trübt sich schon beim Kochen und bildet beim Abkühlen eine deutliche Schicht mit der ungefähren Schichtstärke 1:2. Sämtliche in dieser Abhandlung erwähnten Camphenhydratproben, gleichgültig, ob sie aus Camphenhydrochlorid, Bornyl- bzw. Isobornylchlorid dargestellt worden waren, zeigten diese leicht eintretende Trübung bzw. Schichtbildung.

Auch hieraus ergibt sich, daß das Camphenhydrat weit leichter Wasser abspaltet als das stereomere Methylcamphenilol.

Digitized by Google

Konstitutionsbestimmungen in der Camphengruppe;

von *Ossian Aschan.*

(Siebente Abhandlung.)

Die Camphenonsäure und ihre optisch-aktiven Komponenten.

1. d,l-Camphenonsäure, $C_{10}H_{14}O_3$.

Vor einiger Zeit teilte ich mit,[1]) daß die bei der Permanganatoxydation des Camphens als Hauptprodukt entstehende Camphensäure (Camphencamphersäure), $C_8H_{14}(CO_2H)_2$, bei der trocknen Destillation ein Gemenge zweier Säuren liefert, einer festen von der Zusammensetzung $C_9H_{13}O.CO_2H$ (Schmelzpunkt 134°), die ich als *Camphenonsäure* bezeichne, und einer ungesättigten flüssigen, einbasischen Säure $C_8H_{13}.CO_2H$, für die ich den Namen *Camphenlauronolsäure* vorgeschlagen habe. Da die Camphensäure eine ringsubstituierte Adipinsäure darstellt[2]), so wurde von vornherein die Möglichkeit in Betracht gezogen, daß ihre Zerlegung ähnlich[3]) verliefe wie bei der Adipinsäure.

1. $$\begin{matrix}CH_2.CH_2.CO.OH\\ CH_2.CH_2.CO.OH\end{matrix} = H_2O + \begin{matrix}CH_2.CH_2\\ CH_2.CH\end{matrix}\!\!>\!\!\begin{matrix}CO\\ CO.OH\end{matrix} \longrightarrow \left[\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ CH_2.CH_2\end{matrix}\!\!>\!CO + CO_2\right].$$

2. $$\begin{matrix}CH_2.CH_2.CO.OH\\ CH_2.CH_2.CO.OH\end{matrix} = H_2O + CO + \begin{matrix}CH{=}CH_2\\ CH_2..CH_2.CO.OH\end{matrix}.$$

Die dritte, bei der trocknen Destillation der Adipinsäure früher beobachtete Reaktion, die unter Kohlendioxydabspaltung zu normaler Valeriansäure führt, war hier anscheinend ausgeblieben. Und außerdem besteht bei der Camphensäure der Unterschied, daß der ein-

[1]) Diese Annalen **383**, 58, 65 (1911).

[2]) Aschan, diese Annalen **375**, 349 (1910).

[3]) Aschan, diese Annalen **383**, 59 (1911); Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1603 (1912).

Digitized by Google

geklammerte Teil der Gleichung 1 hier nicht realisiert wird, obwohl, wie wir gleich zeigen werden, in der festen, bei 134° schmelzenden Säure $C_9H_{13}O.CO_2H$ eine β-Ketonsäure vorliegt, die indes unter den obwaltenden Bedingungen beständig ist.

Es gelang nicht, ebensowenig wie das vorige Mal, ein beständiges Semicarbazon der Säure zu fassen. Wohl aber ist ihr Oxim, $C_9H_{13}(N.OH).CO_2H$, leicht darstellbar. Dadurch steht die Ketonnatur der Säure fest.

Gegen oxydative Einwirkung zeigte sich die Camphenonsäure eminent beständig. Kochende alkalische Permanganatlösung ist ohne Wirkung. Ein Gemisch von gewöhnlicher konzentrierter (1,42 g) und rauchender Salpetersäure entwickelte beim mehrtägigen Erhitzen unter Rückfluß nur wenig rote Dämpfe und griff die Säure nur langsam an. Auch beim 3stündigen Erhitzen der Säure (0,5 g) mit einer Lösung von Chromtrioxyd (1,1 g) in Eisessig (3 g) konnte sie aus der grüngefärbten Lösung zurückgewonnen werden.

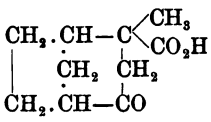
Diese Beständigkeit ließ vermuten, daß die Ketogruppe der Camphenonsäure zwischen zwei wenig angreifbaren (tertiär gebundenen) Kohlenstoffatomen gelegen ist. Zunächst sei über die Struktur der Camphensäure, woraus sie entsteht, folgendes hervorgehoben. In einer früheren Arbeit habe ich auf Grund einer eingehenden Untersuchung der Camphensäure die untenstehende Formel II als die damals best begründete aufgestellt.[1]) Später schien mir ihre Richtigkeit wegen einiger weiterer Erwägungen, die sich indes als ungenügend begründet gezeigt haben, wieder zweifelhaft.[2]) Die Formel wurde indes von Hintikka[3]) verteidigt und fast gleichzeitig durch eine interessante Synthese von P. Lipp[4]) außer Zweifel gestellt. Aus der so konsti-

[1]) Diese Annalen **375**, 346 (1910).
[2]) Diese Annalen **398**, 303 (1913).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 512 (1914).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 871 (1914).

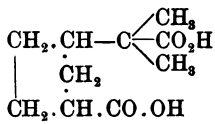
Digitized by Google

tutierten Camphensäure (II) konnte nun die Wasserabspaltung in zweierlei Weise stattfinden:

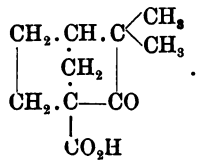
I



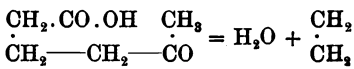
II



III



Für die Bildung der Ketonsäure I gibt es eine Menge von Analogien[1]); das einfachste Beispiel liegt in der Bildung von Dihydroresorcin aus Acetylbuttersäure[2]) vor:



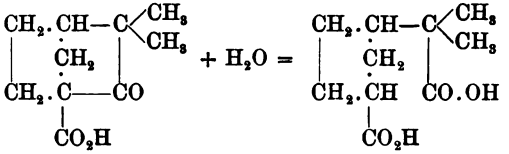
Die Bildung einer Ketonsäure III würde dagegen mit der Wasserabspaltung aus der Adipinsäure nach der obigen Gleichung 1. übereinstimmen und folglich die zu erwartende sein. Zwischen den beiden Formeln I und III entscheidet nun die oben erläuterte große Beständigkeit gegen Oxydationsmittel. Bei der Formel I müßte dabei der Sechsring des bicyklischen Systems unter Bildung einer dreibasischen Säure aufgespalten werden. Außerdem hätte der Ester einer Säure mit der Gruppierung $-CH_2.CO-$ mit Benzaldehyd eine Benzylidenverbindung $-C(:CH.C_6H_5).CO-$, bilden müssen; ein darauf gerichteter Versuch fiel indes negativ aus. Schließlich ist für die Formel III die Aufspaltbarkeit der Camphenonsäure zu Camphensäure beweisend, die sowohl beim Schmelzen

[1]) Aschan, Chemie der alicyklischen Verbindungen, S. 413 ff. (1905).

[2]) Vorländer, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2348 (1894); diese Annalen 294, 269. (1897).

Digitized by Google

mit Kali wie auch beim Erhitzen der Camphenonsäure mit einer Lösung von Natrium in Alkohol stattfindet:



Camphenonsäure Camphensäure

Die Camphenonsäure ist also die β-Carbonsäure des Camphenilons. Versuche, dieses Keton daraus durch Kohlendioxydabspaltung zu erhalten, sind bisher nicht ausgeführt; es wurde nur vorläufig gefunden, daß die Säure beim Erhitzen mit geeigneten Basen ketonartig riechende Körper bildet, die z. T. fest sind und später untersucht werden sollen. Die Camphenonsäure destilliert ohne Zersetzung unter gewöhnlichem Druck bei 310—312°. *Eine solche Beständigkeit* einer β-Ketonsäure ist weder in der aliphatischen noch in der monocyklischen Reihe bekannt, *scheint aber bei cyklischen Verbindungen*, da Komppa[1]) kürzlich für die ähnlich konstituierte Ketopinsäure dasselbe nachgewiesen hat, *wenigstens bei gewissen Stellungen des Carboxyls allgemeiner Natur zu sein.*

Als die obigen Resultate etwa Mitte Juni des vorigen Jahres experimentell fertig lagen, erschien eine Publikation über dasselbe Thema von Hintikka[2]), der sich auch mit der von mir entdeckten Säure beschäftigte. Er hat die Ketonnatur der Camphenonsäure durch Darstellung eines Phenylhydrazons bestätigt. Ferner hat er sie mittelst Kalis sowie alkoholischen und methylalkoholischen Natrons zu Camphensäure zurück aufgespalten und ist zu derselben Formel für die Säure wie ich gelangt.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1536 (1911).

[2]) Ann. Acad. Scient. Fenn. Ser. A. Tom. VI, Nr. 3 (1914).

Digitized by Google

Camphenolsäure, $C_9H_{14}(OH).CO_2H$.

Die Reduktion der Camphenonsäure zu der entsprechenden Alkoholsäure, der ich diesen Namen gebe, gelingt nur schwierig mit Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur, leichter mit Natrium und Alkohol beim Kochen, jedoch spaltet sich dabei die Camphenonsäure in der oben erläuterten Weise teilweise zu Camphensäure auf, weshalb die Reduktion nur mit spärlicher Ausbeute ausführbar war.

Die Camphenolsäure bildet große monokline Krystalle, die bei 99—100° schmelzen. Das Natriumsalz ist in Wasser schwer löslich und dient zur Reindarstellung der Säure, die große Neigung hat, ölig auszufallen und schwer fest zu werden.

2. Die aktiven Camphenonsäuren, $C_{10}H_{14}O_3$.

Einigemal, als die Camphenonsäure aus Camphensäure dargestellt wurde, blieb in der Mutterlauge, außer einer kleinen Menge einer ungesättigten Säure, eine mit der Camphenonsäure isomere Säure zurück, die in Wasser und den übrigen Solvenzien löslicher ist und sich auch in anderen physikalischen Eigenschaften erheblich von ersterer unterscheidet. Während der oben als Camphenonsäure bezeichnete Körper aus heißem Wasser in glänzenden, etwas schiefwinkeligen, wasserfreien Blättern krystallisierte, schied sich die zweite Säure daraus in mehrere Zentimeter langen nadelförmigen, glänzenden Prismen vom Schmelzp. 70° aus, die 1 Mol. Krystallwasser enthielten, das schon beim Liegen an der Luft langsam abgegeben wurde. Wasserfrei schmolz sie bei 105—106°.

Aufschluß über die Natur der Säure erhielt ich erst bei einem Spaltungsversuch mittelst schmelzenden Kalis. Dabei wurde eine bei 144—145° schmelzende zweibasische Säure erhalten, die sich als d-Camphensäure erwies Demnach lag also in den neuen Säuren eine optisch-aktive Camphenonsäure, und zwar die d-Form vor, wie eine Polarisation zeigte. Das Vorkommen derselben zu-

Digitized by Google

sammen mit der inaktiven (razemischen) Camphenonsäure ließ sich bei der Nachforschung darauf zurückführen, daß zur Bereitung der Camphensäure, welche das Gemenge geliefert hatte, ein relativ stark drehendes Camphen von $[\alpha]_D = +40{,}9$ angewandt worden war.

Als nun ein aus spanischem Terpentinöl ($[\alpha]_D = -37{,}66$) dargestelltes l-Pinenhydrochlorid ($[\alpha]_D = -29{,}0$ in 10prozentiger benzolischer Lösung bestimmt) in gewöhnlicher Weise durch Erhitzen mit Natriumphenolat in l-Camphen (α_D im Mittel 33,0°, in 50prozentiger Benzollösung und 1 cm-Rohr bestimmt, weshalb das Camphen für sich etwa die doppelte Drehung besaß) übergeführt, und dieses in l-Camphensäure umgewandelt wurde, so wurde beim trocknen Destillieren des letzteren, neben gewöhnlicher Camphenonsäure, die l-Form derselben erhalten, die dieselben physikalischen Eigenschaften zeigte wie die oben genannte d-Form. Zu gleicher Menge gemischt und aus heißem Wasser krystallisiert, wurde fernerhin die früher erhaltene inaktive Camphenonsäure (Schmelzp. 134°) dargestellt. Letztere stellte also die razemische Form der beiden aktiven Camphenonsäuren dar. In gleicher Weise wurde ferner das d,l-Camphenonsäureamid durch Zusammenmischen gleicher Gewichtsteile der Amide der d- und l-Camphenonsäure erhalten. Folgende Tabelle gibt einen Vergleich der drei Säuren an:

Krystallwassergehalt	d,l-Camphenonsäure: keines	d-Camphenonsäure: 1 Mol H_2O	l-Camphenonsäure: 1 Mol H_2O
Schmelzpunkt	134°	wasserhaltig 70° / wasserfrei 105—106°	wasserhaltig 70° / wasserfrei 105—106°
Krystallform	glänz. Blätter	nadelförmige Prismen	nadelförmige Prismen
Löslichkeit in 100 g Wasser bei 19°	0,921 g	1,117 g	1,112 g
$[\alpha]_D$	0°	+ 79,1	− 79,2
Schmelzp. d. Amids	184—185°	152,5—154°	152—154°
$[\alpha]_D$ bei d. Amiden[1])	0°	+ 56,6°	− 58,3°

[1]) Wegen der kleinen zur Verfügung stehenden Mengen fiel die Polarisation der aktiven Amide etwas unsicher aus.

Digitized by Google

Die Drehungsbestimmungen bei den aktiven Camphenonsäuren liefern einen neuen Beweis für die sonst häufig, aber bezüglich der Bildung eines bicarbocyklischen Derivates aus einem monocyklischen verhältnismäßig selten beobachteten Tatsache, *daß bei einer Ringschließung das Drehvermögen beträchtlich in die Höhe springt.* Für die aktiven Camphensäuren ist die höchste in unserem Laboratorium bisher beobachtete[1]) Drehung $[\alpha] = +$ bzw. $-$ 1,95. Die daraus erhaltenen Camphenonsäuren drehen dagegen, unter Beibehaltung der Drehrichtung, etwa 40mal höher.

Experimenteller Teil.

Die d,l-Camphenonsäure

(mitbearbeitet von Hrn. Stud. *W. Forsman*).

Statt der in der früheren Publikation[2]) angewandten direkten Destillation der Camphensäure, welche eine mangelhafte Ausbeute lieferte, kam nunmehr folgendes verbesserte Verfahren zur Anwendung:

50 g d,l-Camphensäure (1 Mol.) wurden mit 72 g (etwas mehr als 2 Mol.) Acetanhydrid 6 Stunden am Rückflußkühler erhitzt und die Flüssigkeit nachher im Kohlensäurestrom bei gewöhnlichem Druck destilliert. Bei etwa 150° ging ein Gemenge von Essigsäure und unverbrauchtem Acetanhydrid, bei etwa 200° eine kleinere Menge eines grünlichen, noch nicht untersuchten Öls über. Die Ketonsäure destillierte bei ihrem Siedep. 310—312° unzersetzt und fast farblos, nebenbei gingen kleinere Mengen eines neutralen Öls von unbekannter Zusammensetzung über. Die Rohausbeute an d,l-Camphenonsäure betrug bei einem Versuch 37,5 g (etwa 80° der theoretischen). Zur Reinigung wird die Säure in Soda gelöst und aus der mit Äther ausgezogenen Lösung mit ver-

[1]) Von Mag. phil. J. af Hällström in einer von ihm sorgfältig gereinigten größeren Menge der d-Camphensäure.

[2]) Diese Annalen **383**, 65 (1911).

Digitized by Google

dünnter Schwefelsäure gefällt. Nach Auflösen in wenig warmem Benzol und Zusatz von Petroläther, worin sie fast unlöslich ist, und event. unter Wiederholung der Operation wird reine Camphenonsäure in glänzenden Blättchen (Schmelzp. 134°) erhalten. Sie ist auch in kochendem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich. Die meisten organischen Solvenzien nehmen sie leicht auf.

0,2115 g gaben 0,5087 CO_2 und 0,1468 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{14}O_3$	Gef.
C	65,93	65,59
H	7,70	7,76

Nach mehrstündigem Schütteln mit Wasser bei 19° ließen 8,8520 g der Lösung 0,0808 g Rückstand; 100 g Wasser lösen also 0,921 g d,l-Camphenonsäure.

Ein Versuch, die Säure nach dem Absieden der Essigsäure bzw. des Anhydrids durch Destillieren im Vakuum zu erhalten, schlug fehl, indem viel ölige Produkte, etwa aus einem nur teilweise zersetzten Doppelanhydrid der Camphensäure mit Essigsäure (?) bestehend, erhalten wurden. Die gewöhnlichen Salze der Camphenonsäure sind wasserlöslich.

Die Resultate der erfolglosen Oxydation mit Kaliumpermanganat, konz. Salpetersäure sowie Eisessig-Chromsäure wurden schon im theoretischen Teil kurz erörtert.

Oxim der d,l-Camphenonsäure.

2 Tle. der Säure werden in genau 2 Äquivalenten in Wasser aufgelöster Soda (1,2 Tle.) aufgelöst und 1 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat (0,8 Tle.) zugegeben; nachher wird 4 Stunden *im* Wasserbade bei 50—60° erhitzt. Der auf Zusatz von genau 1 Äquivalent Salzsäure ausgeschiedene Körper wog nach dem Absaugen reichlich 2 Tle. Schmelzpunkt des Rohprodukts 166°. Aus viel kochendem Benzol umkrystallisiert, worin es schwer löslich ist, gab es an der Luft verwitternde, Krystallbenzol enthaltende Krystalle, die bei 173° schmolzen. Das Benzol

Digitized by Google

entweicht schon unterhalb 100°. Analyse der bei dieser Temperatur von Benzol befreiten d,l-Oximsäure:

0,1219 g gaben 0,2717 CO_2 und 0,0852 H_2O.
0,1421 g „ 8,8 ccm Stickgas von 21° bei 767 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{15}NO_3$	Gef.
C	60,61	60,78
H	7,57	7,77
N	7,07	7,33

0,4 g der Oximsäure wurden zur Spaltung mit 12 ccm 20prozentiger Salzsäure 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, nach dem Abdampfen der meisten Salzsäure mit Wasser versetzt, mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung mit Knochenkohle entfärbt. Der in wenig Benzol aufgenommene Ätherrückstand ließ, mit Petroläther versetzt, bei 132° schmelzende Krystalle der zurückgebildeten Camphenonsäure fallen, die bei der Mischprobe ohne Erniedrigung schmolz.

Aufspaltung der d,l-Camphenonsäure zu d,l-Camphensäure.

1 g der Ketonsäure wurde in Alkohol gelöst und nach Zusatz der Lösung von 2,1 Äquivalent Natrium in 96prozentigem Alkohol im Druckrohr 5 Stunden auf 180 bis 200° erhitzt. Als die Lösung vorher über Nacht bei Zimmerwärme gestanden hatte, zeigte sich darin schon eine Trübung von gebildetem Na-Salz der Camphensäure. Bei dem nachherigen Erhitzen setzte sich letzteres als Kruste auf der Röhrenwand ab. Das Salz wurde mit Alkohol gewaschen, in Wasser gelöst und die mit Salzsäure abgeschiedene Säure aus 9prozentiger Essigsäure umkrystallisiert. Sie glich völlig der Camphensäure und schmolz, mit fertiger Säure gemengt, bei 134—135°. Dagegen ergab ein Gemenge derselben mit Camphenonsäure den Schmelzp. 111°.

0,0861 g Spaltungssäure verbrauchten 3,8 ccm NaOH-Lösung (Titer 0,21), statt der berechneten 3,82 ccm.

Es lag also Camphensäure vor.

Digitized by Google

Äthylester der d,l-Camphenonsäure.

Der Ester wurde dargestellt, um durch Einwirkung von Benzaldehyd darauf feststellen zu können, ob die Atomgruppierung $—CH_2.CO—$ in der entsprechenden Säure vorhanden war, in welchem Falle eine Benzylidenverbindung nach der Gleichung:

$$C_7H_{11}(CO_2R)\begin{cases}CH_2\\ \cdot\\ CR\end{cases} + OCH.C_6H_5 = H_2O + C_7H_{11}(CO_2R)\begin{cases}C:CH.C_6H_5\\ \cdot\\ CO\end{cases}$$

zu erwarten war. Zur Darstellung des Esters wurden 6 g der d,l-Camphenonsäure mit der 10fachen, 3 Proz. HCl enthaltenden, Alkoholmenge 5—6 Stunden auf dem Wasserbade gekocht, der Alkohol abdestilliert und der Ester nach dem Ausfällen mit Wasser in Äther aufgenommen, mit Soda und Wasser gewaschen und der Äther entfernt. Ausbeute 7,12 g Rohester (74 Proz.). Von 4 g im Vakuum destilliertem Ester ging die Hauptmenge (2,5 g) bei 14—15 mm konstant über. Analyse:

0,1796 g gaben 0,4504 CO_2 und 0,1370 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{18}O_3$	Gef.
C	68,57	68,39
H	8,57	8,48

Zum Nachweis einer etwaigen Gruppe $—CH_2.CO—$ wurde 1 g des Esters mit 0,505 g (1 Mol.) entsäuertem und frisch destilliertem Benzaldehyd sowie 2 Tropfen Piperidin und einigen Tropfen alsolutem Alkohol versetzt. Das Gemenge blieb 3—4 Stunden in einer Eis-Kochsalzmischung, 24 Stunden in Eiswasser und schließlich 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Nach dem Aufnehmen des öligen Produktes in Äther wurde die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser gewaschen, entäthert und in eine Kältemischung gestellt. Da keine feste Abscheidung erfolgte, wurde der Benzadehyd mit Dampf abgeblasen. Beim Verdunsten des Destillats bzw. des Rückstandes blieben nur winzige Mengen von in Natronlauge löslicher Substanz (wahrscheinlich Benzoesäure) zurück. Ein Kondensationsprodukt war also nicht entstanden.

Digitized by Google

Amid der d,l-Camphenonsäure, $C_9H_{13}O.CO.NH_2$.[1])

1 g d,l-Camphenonsäure wurde mit 0,5 g Phosphortrichlorid versetzt und das Gemisch zum Auflösen der Komponenten einige Minuten vorsichtig erwärmt, sodann über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Das Reaktionsprodukt wurde von glasig abgeschiedenem Phosphortrioxyd bzw. von phosphoriger Säure zu 15 ccm stark gekühlter 25prozentiger Ammoniaklösung unter Umschütteln getropft und das sogleich pulvrig abgeschiedene Amid aus 96prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Schön glänzende, weiße, vierseitige Platten oder Blätter vom Schmelzp. 184—185°.

0,2635 g gaben, über 50prozentiger Natronlauge aufgefangen, 17,6 ccm Stickgas von 19° und 767 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{15}O_2N$	Gef.
N	7,73	7,88

d,l-Camphenolsäure, $C_9H_{14}(OH).CO_2H$.

Wie schon hervorgehoben, läßt sich die Camphenonsäure nicht mit Natriumamalgam, auch nicht beim Erwärmen auf dem Wasserbade oder unter Einleiten von Kohlensäure reduzieren; vielleicht könnte man jenes Reduktionsmittel besser in Gegenwart von Säuren verwenden.

Etwas besser gelang die Überführung in Camphenolsäure mit Natrium und Alkohol. 8 g in absolutem Alkohol gelöste Camphenonsäure wurden in eine Retorte eingeführt, worin etwa 100 g kochender absoluter Alkohol auf 10,4 g Natrium (etwa die 3fache theoretische Menge) einwirkte. Als die Reaktion nachließ, wurden weitere Mengen des heißen Alkohols zugegeben, im ganzen etwa 210 ccm. Nach beendigter Reaktion war ein schwerlöslicher Niederschlag entstanden.[2]) Es wurde Wasser

[1]) Von Herrn Stud. Collander dargestellt.

[2]) Dieser bestand wohl aus dem Natriumsalz der Camphensäure, die später als Nebenprodukt aufgefunden wurde. Bei künftigen Darstellungen wird man sich Zeit und Mühe bei der Reinigung des Hauptproduktes sparen, wenn man den Niederschlag sofort bei der weiteren Bearbeitung entfernt.

Digitized by Google

zugegeben, der Alkohol vorsichtig abgedampft und die auf ein Volumen von etwa 20—25 ccm gebrachte, restierende Lösung mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig neutralisiert, wobei sich das schwerlösliche Natriumsalz der Camphenolsäure in einer Menge von 3,2 g allmählich abschied. Die aus dem Filtrate mit Schwefelsäure gefällte und mit Äther extrahierte Säure wog 5,88 g und blieb als allmählich krystallisierender Sirup zurück. Zur Trennung der Camphenolsäure von der ebenfalls entstandenen Camphensäure wurde das Säuregemisch mit starker Sodalösung bis zur alkalischen Lösung behandelt. Hierbei wurden abermals 3,13 g des schwer löslichen, in kleinen Blättchen krystallisierenden Natriumsalzes der Camphenolsäure abgeschieden. Aus dem Filtrate wurde durch Ansäuern eine Säure gefällt, die sich umkrystallisiert als fast reine Camphensäure erwies. Mit reiner d,l-Camphensäure gemischt, blieb ihr Schmelzpunkt 132° unverändert.

Das Natriumsalz wurde aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert, in Wasser aufgeschlämmt in einen Scheidetrichter gebracht, mit Äther überschichtet, und die Säure unter Umschütteln damit durch allmählichen Zusatz von Schwefelsäure abgeschieden. Nach Verdampfen des Äthers wurde die feste Säure in wenig heißem Wasser gelöst, die nach dem Erkalten trübe Lösung mit tropfenweise zugesetztem Methylalkohol bis auf einige Öltropfen gelöst, die Lösung filtriert und zum Verdampfen des Alkohols an die Luft oder über Schwefelsäure gestellt.[1]) Die sonst häufig ölig ausfallende und schwer zu reinigende Camphenolsäure schied sich dabei in großen, prachtvollen, monoklinen Krystallen ab, die wasserfrei waren und bei 99—100° schmolzen. Auch beim vorsichtigen Ausspritzen der Lösung in wenig Eisessig krystallisiert sie sofort aus, doch bleibt die Lösung

[1]) Diese Art des Umkrystallisierens ist auch bei anderen Substanzen, die sonst geneigt sind, aus wäßriger bzw. wäßrig alkoholischer Lösung ölig auszufallen, mit Vorteil anwendbar.

Digitized by Google

oft trübe und der Schmelzpunkt liegt etwas niedriger (bei 99°).

0,1542 g gaben 0,3674 CO_2 und 0,1183 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_3$	Gef.
C	65,02	64,98
H	8,70	8,53

0,0603 g Säure verbrauchten 1,57 ccm Natronlauge vom Titer 0,2039; berechnet 1,54 ccm.

Die Untersuchung wird fortgesetzt. Von besonderem Interesse ist die Wasserabspaltung aus dieser Säure.

Die aktiven Camphenonsäuren

(mitbearbeitet von Hrn. Stud. *R. Collander*).

d-Camphenonsäure.

Diese Säure wurde wie erwähnt als Nebenprodukt bei der Darstellung der aus d-Camphensäure erhaltenen d,l-Camphenonsäure erhalten. Zur Trennung der beiden Säuren wurde die Rohsäure aus möglichst wenig über Natrium getrocknetem Benzol umkrystallisiert. Die ausgeschiedene Substanz schmolz bei 133° und war fast völlig reine d,l-Camphenonsäure. Aus der Mutterlauge wurde das Benzol, zuletzt mit Wasserdampf, entfernt, wobei auch die ungesättigte Camphenlauronolsäure sowie kleinere Mengen von Camphenonsäure übergehen. Die erhaltene wäßrige Lösung enthält hauptsächlich d-Camphenonsäure, daneben auch d,l-Camphenonsäure sowie eine bräunliche Verunreinigung. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser — eventuell unter Zusatz von etwas Methylalkohol —, wobei die Lösung nacheinander mit fertiger, fester d-Säure bzw. d,l-Säure geimpft wird, können die beiden Säuren ohne Schwierigkeit getrennt werden.

Die d-Säure entsteht auch beim Kochen der d-Camphensäure mit Acetanhydrid und Destillieren des Produktes, wie oben bei der d,l-Camphenonsäure ausführlich beschrieben wurde. Im vorliegenden Falle war es jedoch

Digitized by Google

nötig, das aus dem Rohdestillat in Soda aufgenommene Produkt durch Behandlung der erhaltenen sodaalkalischen Lösung mit etwa 3prozentiger Kaliumpermanganatlösung, bis die Farbe stehen blieb, von ungesättigten Körpern zu befreien. Das Filtrat von dem in der Wärme koagulierten Mangandioxyd wurde neutralisiert und eingeengt, die Säure mit Salzsäure ausgefällt und aus Wasser unter Zusatz von etwas Methylalkohol umkrystallisiert.

Die ausgeschiedenen nadelförmigen Krystalle der d-Camphenonsäure, die ohne Schwierigkeit in einer Länge von 3—5 cm erhalten werden konnten, schmelzen bei 70° und sind krystallwasserhaltig. Schon nach ein paar Stunden bemerkt man ein oberflächliches Verwittern der an der Luft aufbewahrten Krystalle, doch muß man die Substanz bis zu einer Woche im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure aufbewahren, um das Krystallwasser völlig abzuspalten.

5,2866 g einer dem Aussehen nach wenig verwitterten d-Säure ergaben erst nach 6 Tagen eine konstant bleibende Abnahme von 0,439 g, entsprechend 8,3 Proz. H_2O, berechnet für $C_{10}H_{14}O_3 + H_2O$ 9,0 Proz.

Die krystallwasserfreie, amorphe d-Camphenonsäure schmolz bei 105—106°.

0,1265 g gaben 0,3064 CO_2 und 0,0874 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{14}O_3$	Gef.
C	65,93	66,06
H	7,70	7,68

0,2594 g wasserfreie Säure verbrauchten 1,75 ccm NaOH-Lösung (Titer 0,8897), berechnet 1,60 ccm.

Nach mehrstündigem Schütteln der d-Säure mit Wasser bei 19° hinterließen 13,2054 g der Lösung 0,1459 g Rückstand. 100 g Wasser hatten also 1,117 g aufgelöst.

Die d-Camphenonsäure drehte im 0,5 cm-Rohr, in einer Menge von 0,3408 g wasserfreier Substanz in 3,9189 g absolutem Alkohol aufgelöst (p = 8,0, d = 0,812), bei 20° $\alpha_D = + 2{,}57°$, woraus $[\alpha]_D^{20} = + 79{,}1$.

Amid der d-Camphenonsäure. Dieser Körper wurde wie das Amid der d,l-Säure (s. o.) durch Eintragen des

Digitized by Google

aus der Säure mit Phosphortrichlorid erhaltenen Chlorids in abgekühltes, konz. Ammoniak dargestellt. Bei der Darstellung *des Chlorids*, $C_9H_{13}O.COCl$, und besonders als man das über Nacht gestandene Gemenge von Säurechlorid und PCl_3 nachher kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzte, trat dieses *fest* in Form einer blättrigen Krystallmasse auf. Zur Reinigung wurde in absolutem Äther aufgenommen, wobei das Chlorid nach Verdunsten des Äthers als etwas klebrige, feste Masse zurückblieb, die nach dem Streichen auf Ton bei 40—45° unscharf schmolz. Das Vorliegen des Chlorids wurde durch folgende Carius-Bestimmung wahrscheinlich gemacht:

0,2335 g gaben 0,1509 AgCl, woraus Cl = 16,00 Proz., berechnet 17,45 Proz.

Das Chlorid wird an der Luft und sogar im geschlossenen Gefäß allmählich in die Säure zurückverwandelt, wodurch der unstimmige Chlorgehalt erklärlich wird.

Beim Eintragen des frisch dargestellten Chlorids in die Ammoniaklösung schied sich das *Amid* als fester Körper aus, der in Alkohol etwas leichter löslich war als das d,l-Amid, weshalb es aus heißem 50prozentigen Alkohol umkrystallisiert wurde. Es bildet stark glänzende Platten, die bei 152,5—154° schmelzen.

0,1013 g gaben 6,25 ccm Stickgas von 15° u. 746 mm Druck.

Ber. für $C_{10}H_{15}O_2N$	Gef.
7,73	7,18

0,1276 g des Amids, in 6,8575 g absolutem Alkohol gelöst, ergaben (bei spez. Gew. = 0,793) bei 20° α_D = + 0,835°, woraus $[\alpha]_D^{20}$ = + 56,6.

Aufspaltung der d-Camphenonsäure zu d-Camphensäure.

5 g Kali wurden in einem Silbertiegel in einer kleinen Menge Wasser aufgelöst und 1 g d-Camphenonsäure zugesetzt. Beim Erhitzen mit kleiner Flamme schäumte die Masse und ein Salz schied sich aus. Nach einigen Minuten wurden kleine Proben der Schmelze in

Digitized by Google

Wasser gelöst und verdünnte Schwefelsäure zugegeben, wobei sich die Säure zunächst ölig abschied. Als die sofort fest abgeschiedene Säure in den körnigen, oft schwalbenschwanzförmigen Krystallen der aktiven Camphensäuren auftrat, wurde erkalten gelassen, die Säure abgeschieden und aus etwa 20prozentigem Alkohol sowie Wasser umkrystallisiert. Die bei 142° schmelzende Säure gab mit reiner d-Camphensäure keine Erniedrigung.

In 25prozentiger Lösung (1,7987 g in 7,1950 g absolutem Alkohol aufgelöst, p = 20,0; d = 0,850) drehte die Säure im 1dm-Rohr bei 20° + 0,25°, woraus $[\alpha]_D^{20} = +1{,}5$.

Hieraus ergibt sich, daß die aus d-Camphenonsäure in der Kalischmelze gebildete d-Camphensäure ($[\alpha]_D$ in reinem Zustande = + 1,95) zu einem kleineren Teil razemisiert worden war.

l-Camphenonsäure.

Diese Säure wurde dargestellt in der für d,l- bzw. d-Camphenonsäure angegebenen Weise — durch Behandeln der l-Camphensäure (von $[\alpha]_D = -1{,}7°$) mit Essigsäureanhydrid und nachheriges Destillieren, Oxydation mit $KMnO_4$-Lösung sowie Reinigung von nebenher gebildeter d,l-Säure durch Umkrystallisieren. Die erhaltene l-Säure krystallisiert wie die d-Säure aus Wasser in langen, nadelförmigen Prismen, die wasserhaltig bei 70°, wasserfrei bei 105—106° schmelzen. Auch die Verwitterung trat schon an der Luft auf.

1,8510 g l-Camphenonsäure, die 2 Stunden an der Luft verweilt hatten, spalteten während 9 Tagen im Vakuum über Schwefelsäure 0,1628 g Wasser ab = 8,8 Proz., ber. für $C_{10}H_{14}O_3 + H_2O$ 9,0 Proz.

0,1164 g wasserfrei gaben 0,2830 CO_2 und 0,0814 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{14}O_3$	Gef.
C	65,93	66,30
H	7,70	7,77

0,2778 g l-Camphenonsäure verbrauchten 16,86 ccm NaOH-Lösung vom Titer 0,091; berechnet 16,77 ccm.

Nach mehrstündigem Schütteln mit Wasser bei 19° ließen 5,9271 g der gesättigten Lösung 0,0656 g Rückstand. 100 g Wasser lösen also bei 19° 1,112 g.

Digitized by Google

l-Camphenonsäure drehte, zu 1,6218 g in 6,4872 g absolutem Alkohol gelöst (p = 20,0; d = 0,848), im 1 dm-Rohr bei 20° α_D = − 13,433°, woraus $[\alpha]_D^{20}$ = − 79,2.

Das *Amid der l-Camphenonsäure* wurde wie die beiden anderen Amide (s. o.) dargestellt. Die aus 50prozentigem Alkohol umkrystallisierte Substanz schmolz bei 152,5 bis 154°.

0,1024 g Amid gaben 6,6 ccm Stickgas von 19° u. 758 mm Druck.

Ber. für $C_{10}H_{15}O_2N$	Gef.
7,73	7,51

Die Lösung von 0,1813 g l-Camphensäureamid in 6,2499 g absolutem Alkohol (p = 2,819; d = 0,797) drehte im 1 dm-Rohr bei 20° − 1,31°, woraus $[\alpha]_D^{20}$ = − 58,3°.

Synthese der d,l-Camphenonsäure aus den aktiven Komponenten.

Je 0,25 d- und l-Camphenonsäure wurden in warmer wäßriger Lösung zusammengegossen. Nach kurzer Zeit krystallisierte die razemische Verbindung in glänzenden Blättern aus, Schmelzp. 133—134°. In demselben Bade schmolz die inaktive Camphenonsäure ebenso wie ein Gemisch von beiden Substanzen ebenfalls bei 133—134°. Bei der Polarisierung einer 5prozentigen Alkohollösung im 0,25 dm-Rohr wurde α_D = + 0,009° erhalten. Die untersuchte Substanz war also innerhalb der Fehlergrenzen inaktiv.

Wie oben angenommen, stellt also die inaktive Camphenonsäure die d,l-Säure der beiden aktiven Camphenonsäuren dar.

Die *Synthese des d,l-Camphenonsäureamids* wurde ähnlich durch Zusammenmischen gleicher Mengen der Amide der d- und l-Säure und Umkrystallisieren der Mischung ausgeführt. Die erhaltene Substanz schmolz bei 183,5 bis 185°, während das früher direkt aus der d,l-Camphenonsäure dargestellte Amid im selben Bade bei 184—185°, und das Gemisch beider ebenfalls bei 184 bis 185° schmolz.

(Geschlossen den 3. Oktober 1915.)

Digitized by Google

Mitteilungen aus den chemischen Instituten der Universitäten Greifswald und Marburg.

Über einfache hydroaromatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole und Ketone;

von *K. v. Auwers*, *R. Hinterseber* und *W. Treppmann* †.[1][2])

(Eingelaufen am 1. Juni 1915.)

Die Verbindungen, mit denen sich diese Arbeit beschäftigt, sind mit wenigen Ausnahmen bereits bekannt. Aber manche von ihnen sind bisher nur flüchtig untersucht worden, und auch unter den genauer bekannten gibt es eine ganze Reihe, bei denen die Angaben über ihre physikalischen Konstanten recht schwanken. Da somit das in der Literatur niedergelegte Beobachtungsmaterial nicht ohne weiteres für Untersuchungen über feinere Beziehungen zwischen der Konstitution und den physikalischen Eigenschaften dieser Körper verwertet werden konnte, haben wir uns bemüht, an möglichst reinen Präparaten die bestehenden Unsicherheiten zu beseitigen und vorhandene Lücken zu ergänzen. Namentlich das optische Verhalten mußte genauer festgestellt werden, da bei den allermeisten Substanzen der Brechungsindex nur für die D-Linie bestimmt worden ist, und sich nur vereinzelt Angaben über die Dispersion finden; aber

[1]) Am 17. August ist Dr. Wilhelm Treppmann in den Argonnen gefallen. Ich betrauere aufrichtig den Verlust dieses begabten Mitarbeiters, der Gutes für die Zukunft versprach. K. A.

[2]) Vereinzelte Bestimmungen sind von den Herren Dr. Krollpfeiffer, Dr. Lange, Dr. Murawski und Dr. Peters ausgeführt worden. Der Anteil aller Mitarbeiter ist aus den Literaturnachweisen in den Tabellen der folgenden Arbeit zu ersehen.

Digitized by Google

auch genaue Dichtebestimmungen fehlten noch in manchen Fällen.

Bei der Auswahl der Verbindungen haben wir uns auf die *Stammkörper* und ihre *Methylderivate* beschränkt, um möglichst einfache Verhältnisse zu haben. Über die Körper mit *gem.*-Dimethylgruppen ist bereits berichtet worden; hier handelt es sich um Substanzen, die zerstreute Methylgruppen in wechselnder Zahl und Stellung im Molekül enthalten. Einige Lücken und Zweifel sind geblieben, deren Beseitigung zurzeit nicht möglich war.

Was diese Untersuchungen in theoretischer Hinsicht geliefert haben, soll im Zusammenhang mit den Ergebnissen früherer Mitteilungen in der folgenden Arbeit dargelegt werden. Wir geben daher hier im wesentlichen nur unser experimentelles Material wieder, ohne im einzelnen auf die Beobachtungen anderer Forscher einzugehen. Auch die Umrechnung der Dichten und Brechungsindizes auf die Normaltemperatur von 20° ist in den meisten Fällen weggelassen worden, da diese Daten zusammen mit den aus fremden Beobachtungen abgeleiteten Werten in den Tabellen der folgenden Arbeit zusammengestellt sind.

Nur einige allgemeine Bemerkungen seien vorausgeschickt!

Um uns nach Kräften unabhängig zu machen von Zufälligkeiten sowohl der Beschaffenheit der Präparate wie der Beobachtungen, haben wir von den einzelnen Substanzen meist Proben verschiedener Darstellung oder Herkunft untersucht und vielfach Kontrollbestimmungen ausgeführt. Besonderen Wert haben wir hierauf bei den verschiedenen *Triderivaten* gelegt, um sicher zu sein, daß die bei diesen Verbindungen beobachteten kleinen *Exaltationen* der spektrochemischen Konstanten ihnen wirklich eigentümlich seien. Nur ein Teil dieser Beobachtungsreihen ist im folgenden wiedergegeben; andere, die lediglich frühere Bestimmungen von uns bestätigten und kein weiteres Interesse boten, haben wir fortgelassen,

Digitized by Google

damit Platz gespart und die Übersicht nicht erschwert werde.

Was die Reinheit unserer Substanzen betrifft, so glauben wir, daß wir von den *gesättigten Kohlenwasserstoffen* und den *Ketonen* vollkommen reine Präparate in Händen gehabt haben. Bei den meisten *ungesättigten Kohlenwasserstoffen* besteht, wie in der Regel, theoretisch die Möglichkeit, daß ihnen geringe Mengen isomerer Verbindungen beigemengt waren, da es bekanntlich in den meisten Fällen bisher kein Mittel gibt, die unbedingte Reinheit eines Alkylcyclohexens festzustellen.

Am schwierigsten liegen die Dinge bei den *Alkoholen*. Allerdings kann man sie durch Behandlung mit Natriumbisulfit oder Semicarbazid von etwa beigemengten Ketonen befreien. Auch eine Verunreinigung durch Kohlenwasserstoffe läßt sich beseitigen, wenn man größere Mengen von Substanz zur Verfügung hat, so daß eine wiederholte, sorgfältige fraktionierte Destillation möglich ist. Dagegen ist eine Trennung stereoisomerer Modifikationen unmöglich, wenn es nicht gelingt, sie in festem Zustand zu erhalten und durch Umkrystallisieren zu reinigen. Nun steigt aber mit der Anzahl der Substituenten, z. B. Alkylgruppen, die Zahl der möglichen cis- und trans-Formen und weiter der verschiedenen optisch aktiven und inaktiven Isomeren so rasch, daß schon bei ziemlich einfach gebauten Verbindungen die Verhältnisse sehr verwickelt werden. Oft scheint es von Zufälligkeiten bei der Darstellung abzuhängen, in welchem Mengenverhältnis die einzelnen Modifikationen nebeneinander entstehen, und es ist daher kein Wunder, daß sich beispielsweise über die *Schmelzpunkte* hydroaromatischer Alkohole die widersprechendsten Angaben in der Literatur finden. Dazu kommt, daß diese Carbinole vielfach stark hygroskopisch sind, und schon geringe Mengen von Feuchtigkeit — oder auch anderer Verunreinigungen — das Erstarren verhindern können. Wir sind diesen Schwierigkeiten wiederholt bei unseren

Digitized by Google

eigenen Untersuchungen begegnet, und ebenso wird auch von anderen Forschern auf sie hingewiesen.

Als ein Beispiel für viele sei das *1,3-Dimethylcyclohexanol-5* erwähnt! Knoevenagel[1]), der diese Verbindung eingehend untersuchte, erhielt sie bald in dick-, bald in dünnflüssigerem Zustand und vermutete, daß dies mit dem Vorwiegen der trans- oder der cis-Modifikation zusammenhänge. Auch unsere Präparate, die wie die Knoevenagelschen durch Reduktion von 1,3-Dimethylcyclohexen-3-on-5 dargestellt wurden, waren flüssig. Dagegen bestand ein von der Badischen Anilin- und Sodafabrik durch katalytische Reduktion von sym. m-Xylenol gewonnenes Präparat überwiegend aus einer festen Form, die in reinem Zustand bei 36—38° schmolz. Aus den flüssig bleibenden Anteilen eine isomere Modifikation in einheitlichem Zustand herauszuarbeiten, war nicht möglich; auch ließ sich nicht beurteilen, wieviel von einer solchen etwa in dem Öl enthalten war. Die Konstanten der flüssigen Präparate und des festen stimmten innerhalb der Fehlergrenzen überein. Auch Unterschiede chemischer Natur konnten nicht nachgewiesen werden. So schmolz z. B. das *Phenylurethan* des Körpers, mochte es aus fester oder flüssiger Substanz dargestellt sein, regelmäßig scharf bei 108—109°, und Präparate verschiedener Darstellung wiesen bei der Mischprobe keine Erniedrigung des Schmelzpunktes auf. Knoevenagel fand dagegen den Schmelzpunkt dieser Verbindung bei 107° oder 110°, je nachdem sie aus den von ihm als trans- oder den als cis-Form angesehenen Präparaten bereitet war.

Auch bei anderen hydroaromatischen Alkoholen, die uns bald als Flüssigkeiten, bald als feste Substanzen vorlagen, beobachteten wir keine nennenswerten Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften. Entweder wurden also die flüssigen Präparate nur durch gering-

[1]) Diese Annalen **289**, 143 (1896); **297**, 182 (1897).

Digitized by Google

fügige Beimengungen in diesem Zustand gehalten, oder die isomeren Formen besitzen nahezu identische Konstanten, was nach Brühls[1]) Untersuchungen über die Spektrochemie stereoisomerer Körper sehr wohl möglich ist. Praktisch ergibt sich daraus die Folgerung, daß für spektrochemische Zwecke die Höhe des Schmelzpunktes dieser Carbinole und selbst ihr Aggregatzustand in der Regel nur von untergeordneter Bedeutung sind, obwohl dies der Forderung nach möglichster Reinheit der Präparate zu widersprechen scheint.

Viel störender ist eine andere Erscheinung, die wir mehrfach bei diesen Alkoholen beobachteten. Da, wie bemerkt, diese Verbindungen z. T. recht hygroskopisch sind, mußte man auf sorgfältigste Trocknung bedacht sein. Zu diesem Zweck leiteten wir vielfach stundenlang trocknen Wasserstoff durch die Präparate. Wurden die Substanzen dabei gleichzeitig erhitzt, so nahm in manchen Fällen die Dichte regelmäßig zu, ohne daß es immer gelungen wäre, einen Endzustand zu erreichen. Besonders auffällig war die Erscheinung beim 1-Methylcyclohexanol-3, bei dem durch das Anwachsen der Dichte die ursprünglich normalen Werte der Molrefraktion mehr und mehr sanken. Allem Anschein nach erleiden diese Alkohole bei dieser scharfen und lang andauernden Trocknung allmählich eine chemische Veränderung, über deren Natur wir jedoch noch keine Vermutungen äußern möchten. Es ist klar, daß dieses Verhalten unter Umständen die Gewinnung vollkommen zuverlässiger Daten sehr erschwert, da man je nach Art und Länge des Trocknens innerhalb gewisser Grenzen wechselnde Werte erhalten kann, und damit die Möglichkeit der Willkür gegeben ist.

In präparativer Hinsicht sei bemerkt, daß für die Darstellung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen aus diesen Carbinolen *Phosphorpentoxyd* zu empfehlen ist,

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **21**, 385 (1896).

Digitized by Google

wenn der Alkohol *sekundär* ist, dagegen *Kaliumbisulfat*, wenn er *tertiär* ist.[1]) Die gesättigten Kohlenwasserstoffe lassen sich aus den sekundären Carbinolen meist bequem und in befriedigender Ausbeute über die Bromide gewinnen, während aus tertiären Verbindungen infolge ihrer geringeren Beständigkeit daneben viel ungesättigte Substanz zu entstehen pflegt.

Von Körpern, die keinen Sechsring enthalten, haben wir nur das *Cyclopentanon* und das *Cycloheptanon* (Suberon) untersucht, weil von diesen beiden Stammketonen noch keine vollständige Reihe der spektrochemischen Konstanten vorlag. Unsere Beobachtungen an diesen beiden Verbindungen und am *Cyclohexanon* ergänzen die Mitteilungen Wallachs[2]) über diese Substanzen und bestätigen sie im übrigen so vollkommen, daß wir seinen allgemeinen Ausführungen über diese Körper nichts hinzuzufügen haben.

Zum Schlusse sagen wir den Direktionen der Badischen Anilin- und Sodafabrik und der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. unseren herzlichsten Dank dafür, daß sie uns eine Reihe hydroaromatischer Alkohole und Ketone in vorzüglicher Reinheit zur Verfügung stellten und damit die Durchführung dieser Arbeit wesentlich erleichterten.

Experimenteller Teil.

I. Kohlenwasserstoffe.

Cyclohexan, , 84,10.

An einem Präparat dieses schon mehrfach untersuchten Kohlenwasserstoffs, das durch anhaltendes Schüt-

[1]) Zuweilen wirkt jedoch Kaliumbisulfat polymerisierend [vgl. z. B. Auwers und Lange, diese Annalen **409**, 168 (1915)]. Man führt daher zweckmäßig mit noch nicht bekannten Alkoholen erst einen Vorversuch aus und wendet nötigenfalls statt des Bisulfats die milder wirkende *Oxalsäure* an.

[2]) Diese Annalen **353**, 330 (1907).

Digitized by Google

teln mit schwach rauchender Schwefelsäure gereinigt worden war, wurden die folgenden Werte gefunden.

Siedep.$_{749}$ = 80,0—80,2°. — $d_4^{11,2}$ = 0,7869[1]); daraus $d_4^{10,85}$ = 0,7872. — n_α = 1,42910, n_D = 1,43119, n_β = 1,43668, n_γ = 1,44116 bei 10.85°.

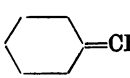
	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_6H_{12}	27,59	27,71	0,42	0,69
Gef.	27,55	27,66	0,42	0,67
EM	− 0,04	− 0,05	± 0,00	− 0,02
EΣ	**− 0,05**	**− 0,06**	± 0 %	− 3 %

Cyclohexen, , 82,08.

Zur Vervollständigung früherer Angaben[2]) sei folgende Beobachtungsreihe mitgeteilt.

Siedep.$_{760}$ = 83—83,5°. — $d_4^{15,6}$ = 0,8143; daraus $d_4^{15,1}$ = 0,8147. — n_α = 1,44653, n_D = 1,44921, n_β = 1,45620, n_γ = 1,46194 bei 15,1°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_6H_{10}	27,09	27,24	0,52	0,83
Gef.	26,89	27,03	0,50	0.80
EM	− 0,20	− 0,21	− 0,02	− 0,03
EΣ	**− 0,24**	**− 0,26**	− 4 %	− 4 %

Methencyclohexan,  , 96,10.

Von diesem Körper wurden zwei neue Präparate, die beide aus reiner Cyclohexylidenessigsäure gewonnen worden waren, untersucht; das eine von ihnen zweimal, nachdem es inzwischen nochmals über Natrium destilliert worden war.

I. Siedep.$_{756}$ = 100,5—101,3°. — $d_4^{15,6}$ = 0,8055; daraus $d_4^{15,5}$ = 0,8056. — n_α = 1,44934, n_D = 1,45222, n_β = 1,45958, n_γ = 1,46568 bei 15,5°.

IIa. Siedep.$_{751}$ = 101,2—102,0°. — $d_4^{13,8}$ = 0,8072; daraus $d_4^{13,2}$ = 0,8077. — n_α = 1,45053, n_D = 1,45341, n_β = 1,46086, n_γ = 1,46696 bei 13,2°.

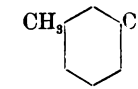
[1]) Alle Dichtebestimmungen sind auf den luftleeren Raum bezogen.

[2]) Vgl. z. B. diese Annalen **407**, 153 (1914).

Digitized by Google

IIb. Siedep.$_{756}$ = 102,5°. — $d_4^{17,6}$ = 0,8036; daraus $d_4^{17,8}$ = 0,8034. — n_α = 1,44803, n_D = 1,45092, n_β = 1,45820, n_γ = 1,46430 bei 17,8°.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_7H_{12}		31,69	31,86	0,59	0,94
Gef.	I.	32,02	32,19	0,63	1,00
	IIa.	32,01	32,18	0,63	1,00
	IIb.	32,02	32,20	0,63	1,00
EM (Mittel)		+ 0,33	+ 0,33	+ 0,04	+ 0,06
EΣ	„	**+ 0,34**	**+ 0,34**	+ 7 %	+ 6 %

1,3-Dimethylcyclohexan,  , 112,13.

Dieser Kohlenwasserstoff ist schon vielfach auf verschiedenen Wegen gewonnen worden, doch gehen die Angaben über seine Eigenschaften ziemlich auseinander. Wir benutzten als Ausgangsmaterial *1,3-Dimethylcyclohexylbromid-5*, das aus dem entsprechenden Alkohol nach der ausgezeichneten Vorschrift, die Kohler und Burnley[1]) für die Umwandlung des Cyclohexanols in Cyclohexylbromid gegeben haben, bereitet wurde.

Zu 50 g Phosphortribromid, die sich in einer Kältemischung befanden, ließ man langsam unter kräftigem Umschütteln die gleiche Gewichtsmenge Dimethyl-cyclohexanol zutropfen. Das Reaktionsgemisch blieb erst einige Stunden in der Kältemischung, dann über Nacht im Eisschrank und schließlich noch 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Man goß dann auf Eis, schüttelte das abgetrennte Öl mit dünner Sodalösung durch, trocknete über Natriumsulfat und fraktionierte es dann unter vermindertem Druck. Da das Destillat noch feucht war, saugte man längere Zeit unter 40 mm Druck bei 80° einen trocknen Luftstrom durch das Öl und destillierte es abermals. Jetzt ging fast alles bei 92—94° unter 31 mm Druck über. Die Ausbeute war sehr gut.

$d_4^{18,0}$ = 1,2076; daraus $d_4^{18,2}$ = 1,2074. — d_4^{20} = 1,205. — n_α = 1,48020, n_D = 1,48321, n_β = 1,49033, n_γ = 1,49626 bei 18,2°.

[1]) Amer. chem. Journ. **43**, 413 (1910).

Digitized by Google

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{15}Br$	44,37	44,58	0,74	1,21
Gef.	44,96	45,20	0,81	1,28
EM	+ 0,59	+ 0,62	+ 0,07	+ 0,07
EΣ	+ 0,31	+ 0,32	+ 9 %	+ 6 %

Knoevenagel[1]) fand für die Verbindung Siedep.$_6$ = 67—69° und d_4^{15} = 1,2037; woraus d_4^{20} = 1,198.

Versuche, aus dem Bromid über die Magnesiumverbindung das *Dimethylcyclohexan* darzustellen, lieferten den Körper nur in geringer Ausbeute. Auch die Reduktion des Bromids mit Eisessig und Zinkstaub verlief nicht glatt. Die besten Ergebnisse wurden mit einem von Crossley und Renouf[2]) gelegentlich angewandten Verfahren erzielt. Zu einer Lösung von 16 g Bromid in 70 ccm 96 prozentigem Alkohol fügte man 32 g Zinkstaub und die gleiche Menge Sand und kochte das Gemisch unter häufigem Umschütteln 10 Stunden auf dem Wasserbade. Das alkoholische Filtrat wurde in viel Wasser gegossen, das abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen und die Lösung über Chlorcalcium getrocknet. Den Äther trieb man vorsichtig durch einen langen, aufrecht stehenden Kühler ab und destillierte dann den Rückstand über. So wurden gegen 9 g eines Produktes gewonnen, dem nur geringe Mengen von Brom und ungesättigter Substanz beigemengt waren. Zur Reinigung schüttelte man 2 Tage mit eiskalter Permanganatlösung und rektifizierte das getrocknete Produkt abermals. Jetzt waren die genannten Verunreinigungen nur noch in eben nachweisbarer Menge vorhanden, so daß die Substanz optisch untersucht werden konnte (1). Um auch die letzten Spuren von Beimengungen zu beseitigen, fügte man durch eine Capillare unter Eiskühlung ein wenig Brom zu dem Präparat, bis die gelbe Farbe etwa 1 Minute bestehen blieb und rektifizierte dann vorsichtig im Vakuum. Eine sehr geringe Menge blieb im Kolben zurück; das

[1]) Diese Annalen **197**, 163 (1897).

[2]) Journ. chem. soc. **87**, 1497 (1905).

Digitized by Google

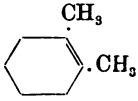
Destillat wurde zum Schluß noch einmal über Natrium übergetrieben und erwies sich alsdann als völlig gesättigt und halogenfrei (II).

I. Siedep. = 118—120°. — $d_4^{20,75} = 0{,}7707$. — $n_\alpha = 1{,}42276$, $n_D = 1{,}42499$, $n_\beta = 1{,}43047$, $n_\gamma = 1{,}43500$ bei 20,75°.

II. Siedep. = 118—120°. — $d_4^{21,8} = 0{,}7701$; daraus $d_4^{22,0} = 0{,}7699$. — $n_\alpha = 1{,}42157$, $n_D = 1{,}42398$, $n_\beta = 1{,}42940$, $n_\gamma = 1{,}43394$ bei 22,0°.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_8H_{16}		36,78	36,94	0,56	0,91
Gef.	I.	37,03	37,20	0,59	0,93
	II.	36,98	37,16	0,60	0,94
EM	II.	+ 0,20	+ 0,22	+ 0,04	+ 0,03
EΣ	II.	+ 0,18	+ 0,20	+ 7 %	+ 3 %

Die von uns gefundenen Konstanten: $d_4^{20} = 0{,}771$ und $n_D^{20} = 1{,}4249$ stimmen vortrefflich mit den Beobachtungen von Knoevenagel[1]), der den Körper aus dem entsprechenden Jodid gewann, überein, denn aus ihnen berechnet sich $d_4^{20} = 0{,}772$ und $n_D^{20} = 1{,}4261$. Die Angaben anderer Forscher sind von Skita[2]) zusammengestellt worden, auf dessen Arbeit hiermit verwiesen sei.

1,2-Dimethylcyclohexen-1,  110,11.

Das zur Untersuchung verwandte Präparat wurde aus 1,2-Dimethylcyclohexanol-1 frisch dargestellt, das seinerseits aus reinem 1-Methylcyclohexanon-2 gewonnen worden war.

$d_4^{13,7} = 0{,}8315$; daraus $d_4^{13,5} = 0{,}8317$. — $n_\alpha = 1{,}45906$, $n_D = 1{,}46178$, $n_\beta = 1{,}46908$, $n_\gamma = 1{,}47517$ bei 13,5°.

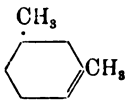
	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_8H_{14}	36,28	36,48	0,66	1,06
Gef.	36,20	36,38	0,68	1,09
E M	− 0,08	− 0,10	+ 0,02	+ 0,03
EΣ	− 0,07	− 0,09	+ 3 %	+ 3 %

[1]) Diese Annalen 297, 167 (1897).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 41, 2942 (1908).

Digitized by Google

Eine Zusammenstellung von Literaturangaben über diese Verbindung findet sich bei Meerwein.[1]) Unser Wert des Brechungsindex n_D ist so gut wie identisch mit dem von anderen Forschern gefundenen; unser Wert für die Dichte ist um ein weniges höher.

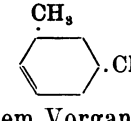
1,3-Dimethylcyclohexen-3,  110,11.

Der Kohlenwasserstoff wurde aus 1,3-Dimethylcyclohexanol-3 und Phosphorpentoxyd gewonnen und zweimal über Natrium destilliert. Es ist nicht anzunehmen, daß das Präparat vollkommen einheitlich war, da aber Wallach[2]) nachgewiesen hat, daß das aus jenem Alkohol bei der Behandlung mit Schwefelsäure entstehende Produkt der Hauptsache nach den Kohlenwasserstoff von obiger Formel enthält, darf mit einiger Wahrscheinlichkeit dasselbe für unser Präparat angenommen werden.

Siedep.$_{760}$ = 124—126°. — $d_4^{22,6}$ = 0,7998; daraus $d_4^{22,4}$ = 0,8000. — n_α = 1,44263, n_D = 1,44533, n_β = 1,45215, n_γ = 1,45795 bei 22,4°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_8H_{14}	36,28	36,48	0,66	1,06
Gef.	36,46	36,66	0,68	1,09
EM	+ 0,18	+ 0,18	+ 0,02	+ 0,03
EΣ	+ 0,16	+ 0,16	+ 3 %	+ 3 %

Die gefundenen Konstanten entsprechen im allgemeinen den Angaben anderer Autoren.

1,3-Dimethylcyclohexen-5,  110,11.

Der Körper wurde nach dem Vorgange von Knoevenagel[3]) aus 1,3-Dimethylcyclohexanol-5 und Phosphorpentoxyd dargestellt. Man tropfte das Carbinol zu etwa

[1]) Diese Annalen **405**, 150 (1914).
[2]) Diese Annalen **396**, 272 (1913).
[3]) a. a. O., S. 165.

Digitized by Google

drei Viertel seines Gewichtes Pentoxyd, wobei sich das Gemisch, je nach der Menge in Arbeit genommener Substanz (10—25 g Carbinol), auf 70—100° erwärmte. Dann ließ man einige Zeit stehen, destillierte den Kohlenwasserstoff ab, schüttelte mit Sodalösung durch, trocknete über Chlorcalcium und rektifizierte ihn schließlich über Natrium. Der Siedepunkt lag in der Regel bei 126—127° (746″). Die Ausbeuten betrugen etwa 80% der Theorie.

Zur Prüfung der Reinheit wurde ein Präparat analysiert.

0,2528 g gaben 0,8077 CO_2 und 0,2947 H_2O.

	Ber. für C_8H_{14}	Gef.
C	87,2	87,1
H	12,8	13,0

Erwähnt sei noch, daß sich Kaliumbisulfat in diesem Falle als wasserentziehendes Mittel nicht eignet.

Ein Beweis für die Konstitution des Körpers ist von Knoevenagel nicht erbracht worden, doch ist anzunehmen, daß unter den angegebenen Reaktionsbedingungen keine Verschiebung der entstandenen Doppelbindung stattfindet. Dafür spricht auch der Umstand, daß die Verbindung anscheinend nur sehr schwer ein Nitrosochlorid bildet. Auch entstand bei dem oxydativen Abbau mit Kaliumpermanganat keine Ketosäure, sondern ein Öl, das den Charakter einer Dicarbonsäure besaß. Unter 14 mm Druck ging die Säure zwischen 210° und 220° über, also etwa bei der Temperatur, bei der zweifach methylierte Adipinsäuren, beispielsweise das α,β-Derivat, sieden. Es ist daher zu vermuten, daß das Öl zur Hauptsache aus *α,γ-Dimethyladipinsäure* bestand, wenn es auch nicht gelang, ein reines Präparat herauszuarbeiten. Die Analyse des Silbersalzes der öligen Säure gab 53,5% Ag, statt ber. 55,6%.

Von den an verschiedenen Präparaten ausgeführten Bestimmungsreihen, die nahezu übereinstimmten, seien die beiden folgenden mitgeteilt.

Digitized by Google

I. $d_4^{21,1} = 0{,}797$. — $n_\alpha = 1{,}44086$, $n_D = 1{,}44361$, $n_\beta = 1{,}45020$, $n_\gamma = 1{,}45587$ bei 21,1°.

II. $d_4^{15,6} = 0{,}8009$. — $n_\alpha = 1{,}44315$, $n_D = 1{,}44603$, $n_\beta = 1{,}45263$, $n_\gamma = 1{,}45835$ bei 15,6°.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_8H_{14}		36,28	36,48	0,66	1,06
Gef.	I.	36,45	36,65	0,67	1,07
	II.	36,46	36,67	0,67	1,08
EM (Mittel)		+ 0,18	+ 0,18	+ 0,01	+ 0,02
$E\Sigma$	„	+ **0,16**	+ **0,16**	+ 2 %	+ 2 %

Aus Knoevenagels Daten ergibt sich $d_4^{20} = 0{,}799$ und $n_D^{20} = 1{,}4421$, wozu unsere Werte: $d_4^{20} = 0{,}798$ und $n_D^{20} = 1{,}4441$ gut stimmen.

1,4-Dimethylcyclohexen-1, $CH_3.C_6H_8.CH_3$, 110,11.

Dieser Körper wurde aus dem 1,4-Dimethylcyclohexanol-1, gleichfalls mit Hilfe von Phosphorpentoxyd, gewonnen. Untersucht wurde ein Präparat, das zweimal über Natrium rektifiziert worden war und bei rascher Destillation zwischen 124° und 126° (751″) überging.

$d_4^{22,4} = 0{,}7985$; daraus $d_4^{22,0} = 0{,}7989$. — $n_\alpha = 1{,}44112$, $n_D = 1{,}44372$, $n_\beta = 1{,}45056$, $n_\gamma = 1{,}45626$ bei 22,0°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_8H_{14}	36,28	36,48	0,66	1,06
Gef.	36,41	36,59	0,67	1,08
EM	+ 0,13	+ 0,11	+ 0,01	+ 0,02
$E\Sigma$	+ **0,12**	+ **0,10**	+ 2 %	+ 2 %

Die gefundenen Werte unterscheiden sich nicht wesentlich von früheren Beobachtungen.

Äthencyclohexan, $C_6H_8{=}CH.CH_3$, 110,11.

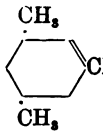
Das Präparat wurde auf dem üblichen Wege, d. h. durch langsame Destillation reiner, trockner α-Cyclohexenylpropionsäure-1 gewonnen.

Siedep.$_{766}$ = 136,0—136,4°. — $d_4^{17,3} = 0{,}8239$; daraus $d_4^{17,6} = 0{,}8237$. — $n_\alpha = 1{,}46094$, $n_D = 1{,}46389$, $n_\beta = 1{,}47139$, $n_\gamma = 1{,}47773$ bei 17,6°.

Digitized by Google

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_8H_{14}	36,28	36,48	0,66	1,05
Gef.	36,67	36,88	0,72	1,15
EM	+ 0,39	+ 0,40	+ 0,06	+ 0,10
EΣ	+ 0,35	+ 0,36	+ 9%	+ 10%

Die Eigenschaften dieses Präparates stimmen noch besser als die der früher von Auwers und Ellinger[1]) untersuchten Probe mit der Beschreibung überein, die Wallach[2]) von dem Körper gegeben hat. Auch die Exaltationen, die früher etwas niedrig gefunden wurden, haben in diesem Falle normale Größe.

1,3,5-Trimethylcyclohexen,  124,13.

Das erste Präparat wurde aus 1,3,5-Trimethylcyclohexanol-5 mit Phosphorpentoxyd dargestellt; für die späteren erhitzte man das Carbinol mit Kaliumbisulfat auf 150°. Für die Herstellung des dritten Präparats wurde das nötige Carbinol aus 1,3-Dimethylcyclohexanon-5 bereitet, das aus krystallisiertem 1,3-Dimethylcyclohexanol-5 durch Oxydation gewonnen worden war, also sicher keinerlei Beimengungen enthielt.

Das erste Präparat wurde auch analysiert.

0,2789 g gaben 0,8900 CO_2 und 0,3292 H_2O.

	Ber. für C_9H_{16}	Gef.
C	87,0	87,0
H	13,0	13,2

I. Siedep.$_{766}$ = 139—141°. — $d_4^{24,7}$ = 0,7941. — n_α = 1,44102, n_D = 1,44378, n_β = 1,45057, n_γ = 1,45638 bei 24,7°.

II. Siedep. = 140°. — $d_4^{18,8}$ = 0,8048, daraus $d_4^{18,1}$ = 0,8054. — n_α = 1,44625, n_D = 1,44917, n_β = 1,45596, n_γ = 1,46154 bei 13,1°.

III. Siedep. = 140,5—142°. — $d_4^{14,3}$ = 0,8025; daraus $d_4^{18,5}$ = 0,8031. — n_α = 1,44604, n_D = 1,44909, n_β = 1,45591, n_γ = 1,46155 bei 13,5°.

[1]) Diese Annalen 387, 225 (1912).

[2]) Diese Annalen 360, 45 (1908).

Digitized by Google

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_9H_{16}		40,88	41,09	0,73	1,17
Gef.	I.	41,28	41,50	0,77	1,24
	II.	41,14	41,37	0,77	1,21
	III.	41,22	41,47	0,79	1,24
EM (Mittel)		+ 0,33	+ 0,36	+ 0,05	+ 0,06
EΣ	„	+ 0,27	+ 0,29	+ 7%	+ 5%

Die Verbindung ist bereits früher von Wallach und Schlubach[1]) dargestellt worden, die an ihrem Präparat ähnliche Konstanten feststellten. Der Kohlenwasserstoff bildet leicht ein *Nitrosochlorid*, dessen Schmelzpunkt wir, ebenso wie jene Autoren, bei 134° fanden.

1,3,5-Trimethylcyclohexylchlorid-1. Eine Lösung von 10 g Trimethylcyclohexen in 30 ccm Eisessig wurde anfangs unter Wasser-, zum Schluß unter Eiskühlung mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt. Nachdem das Gemisch über Nacht gestanden hatte, goß man es in Wasser und reinigte das abgeschiedene Chlorid in der üblichen Weise.

Der Körper ist ein wasserhelles Öl, das unter 20 mm Druck bei 68—69° siedet.

0,1609 g gaben 0,1419 Cl.

	Ber. für $C_9H_{17}Cl$	Gef.
Cl	22,1	21,8

$d_4^{15,5} = 0,9217$; daraus $d_4^{15,2} = 0,9219$. — $d_4^{20} = 0,918$. — $n_\alpha = 1,45182$, $n_D = 1,45455$, $n_\beta = 1,46035$, $n_\gamma = 1,46555$ bei 15,2°.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{17}Cl$		46,22	46,43	0,72	1,17
Gef.		46,98	47,22	0,76	1,23
EM		+ 0,76	+ 0,79	+ 0,04	+ 0,06
EΣ		+ 0,47	+ 0,49	+ 6%	+ 5%

1,3,5-Trimethylcyclohexylbromid-1. Diese Substanz wurde entsprechend wie das Dimethylcyclohexylbromid (vgl. oben) dargestellt. Die Ausbeute war gleichfalls gut.

Das farblose Öl siedete unter 23 mm Druck bei 95—98°.

---

[1]) Diese Annalen **396**, 284 (1913).

Digitized by Google

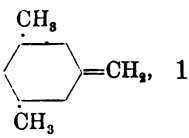
0,1725 g gaben 0,1589 AgBr.

	Ber. für $C_9H_{17}Br$.	Gef.
Br	39,0	39,2

$d_4^{1,2} = 1{,}1748$; daraus $d_4^{1,1} = 1{,}1749$. — $d_4^{20} = 1{,}166$. — $n_\alpha = 1{,}47951$, $n_D = 1{,}48280$, $n_\beta = 1{,}48971$, $n_\gamma = 1{,}49532$ bei 11,1°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{17}Br$	48,97	49,20	0,81	1,32
Gef.	49,54	49,83	0,89	1,38
EM	+ 0,57	+ 0,63	+ 0,08[1])	+ 0,06
$E\Sigma$	+ 0,28	+ 0,31	+ 10%[1])	+ 5%

Versuche, das beschriebene Chlorid oder Bromid durch Zinkstaub und Alkohol zum *1,3,5-Trimethylcyclohexan* zu reduzieren, verliefen nicht befriedigend. Zwar entstand der gewünschte Kohlenwasserstoff, jedoch schrumpfte seine Menge bei den nötigen Reinigungsoperationen, durch die insbesondere ungesättigte Beimengungen beseitigt werden sollten, so zusammen, daß das schließlich erhaltene Präparat zu genauen Bestimmungen nicht mehr ausreichte; auch blieb zweifelhaft, ob es wirklich völlig rein war. Die Bemühungen zur Darstellung dieses Körpers wurden daher vorläufig abgebrochen.

1,3-Dimethyl-5-methencyclohexan,  , 124,13.

12 g gut getrocknete, völlig reine 1,3-Dimethylcyclohexylidenessigsäure-5[2]) wurden in einem Siedekolben unter Durchleiten eines langsamen Stromes von trocknem Kohlendioxyd im Ölbad auf etwa 220° erhitzt. Im Laufe von ungefähr 2 Stunden ging der Kohlenwasserstoff (7 g) über, der mit Sodalösung geschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und dann über Natrium destilliert wurde.

Der Körper ist eine farblose, leicht bewegliche

[1]) Diese Werte sind so auffallend hoch, daß die Bestimmung von n_β vermutlich fehlerhaft ist.

[2]) Diese noch nicht bekannte Verbindung wird an anderer Stelle beschrieben werden.

Digitized by Google

Flüssigkeit von lauchartigem Geruch und siedet unter 744 mm Druck bei 135—136°. Unter den gleichen Bedingungen, unter denen das isomere 1,3,5-Trimethylcyclohexen rasch und glatt ein Nitrosochlorid liefert, war bei diesem Kohlenwasserstoff keine ähnliche Umsetzung zu erzielen.

0,1683 g gaben 0,5361 CO_2 und 0,1977 H_2O.

	Ber. für C_9H_{16}	Gef.
C	87,0	86,9
H	13,0	13,1

$d_4^{4,1} = 0{,}7922$; daraus $d_4^{4,6} = 0{,}7918$. — $n_\alpha = 1{,}44334$, $n_D = 1{,}44628$, $n_\beta = 1{,}45313$, $n_\gamma = 1{,}45917$ bei 14,6°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_9H_{16}	40,88	41,09	0,73	1,17
Gef.	41,59	41,83	0,79	1,28
EM	+ 0,71	+ 0,74	+ 0,06	+ 0,11
$E\Sigma$	+ 0,57	+ 0,60	+ 8%	+ 9%

Oxydativer Abbau. 2,3 g Kohlenwasserstoff wurden in Wasser und ein paar Tropfen Sodalösung verteilt und darauf unter Eiskühlung unter kräftigem Schütteln allmählich mit 2prozentiger Kaliumpermanganatlösung versetzt. Nachdem 6,8 g Permanganat verbraucht waren — statt theoretisch 8,0 g — fing die Reaktion an langsamer zu verlaufen. Man unterbrach daher den Versuch, um das gebildete Keton nicht durch einen Überschuß des Oxydationsmittels zu zerstören, behandelte das Gemisch mit Wasserdampf und versetzte das Destillat mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat. Es wurden 1,2 g eines Semicarbazons erhalten, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 191° — langsam erhitzt — schmolz und sich auch bei der Mischprobe als das *Semicarbazon* des *1,3-Dimethylcyclohexanons-5* erwies.

II. Alkohole.

Cyclohexanol, .OH, 100,10.

Dieser einfache Körper ist von verschiedenen Forschern dargestellt worden, doch liegt noch keine voll-

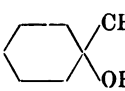
Digitized by Google

ständige Reihe seiner spektrochemischen Konstanten vor. Von den im folgenden wiedergegebenen Beobachtungen bezieht sich die erste Reihe auf ein Präparat, das bei gewöhnlicher Temperatur eine dicke, ölige Flüssigkeit darstellte, während das zweite Präparat krystallisiert war und bei 23° schmolz.

I. Siedep.$_{15}$ = 66—69°. — $d_4^{22,6}$ = 0,9463. — n_α = 1,46330, n_D = 1,46560, n_β = 1,47141, n_γ = 1,47623 bei 22,6°.

II. Schmelzp. = 23°. — $d_4^{36,6}$ = 0,9376; daraus $d_4^{37,0}$ = 0,9373. — n_α = 1,45902, n_D = 1,46055, n_β = 1,46685, n_γ = 1,47146 bei 37,0°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_6H_{12}O'$	29,11	29,23	0,43	0,70
Gef. I.	29,15	29,28	0,44	0,70
Gef. II.	29,20	29,28	0,42	0,68
EM (Mittel)	+ 0,07	+ 0,05	± 0,00	− 0,01
EΣ „	+ 0,07	+ 0,05	± 0%	− 1%

1-Methylcyclohexanol-1, 

, 114,11.

Auch über diese oft dargestellte Verbindung findet man in der Literatur nur lückenhafte Angaben, die z. T. wenig miteinander übereinstimmen. Dies gilt namentlich für den Schmelzpunkt der Substanz, denn während manche Forscher sie nur als Öl erhalten haben, andere, wie Markownikow und Tscherdynzew[1]), sowie Sabatier und Mailhe[2]), den niedrigen Schmelzpunkt 12° fanden, teilt Gutt[3]) mit, daß der vollkommen reine Körper erst bei 96° schmilzt. Diese letzte Angabe ist anscheinend weder in die Sammelwerke, noch in die Lehrbücher aufgenommen worden, doch scheint sie auch nirgends widerrufen worden zu sein. Ein von uns untersuchtes Präparat, das aus Cyclohexanon und Magnesiumjodmethyl dargestellt worden war, schmolz bei 24—25°.

---

[1]) Zentralbl. **1900**, II, 630.

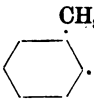
[2]) Zentralbl. **1904**, II, 219.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2069 (1907).

Digitized by Google

Siedep.$_{10}$ = 56,5°. — $d_4^{24,9}$ = 0,9249; daraus $d_4^{24,65}$ = 0,9251. — n_α = 1,45631, n_D = 1,45874, n_β = 1,46428, n_γ = 1,46908 bei 24,65°.

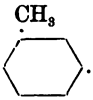
	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_7H_{14}O'$	33,71	33,85	0,50	0,81
Gef.	33,55	33,70	0,50	0,81
EM	− 0,16	− 0,15	± 0,00	± 0,00
EΣ	− 0,14	− 0,13	± 0%	± 0%

1-Methylcyclohexanol-2,  114,11.

Die gleichfalls spärlichen Literaturangaben über diese Substanz mögen durch die folgenden Beobachtungen ergänzt werden. Das Präparat war durch katalytische Reduktion von o-Kresol gewonnen worden und enthielt höchstens Spuren von Cyclohexanol.

Siedep. = 167,4—167,6°. — $d_4^{13,4}$ = 0,9333. — n_α = 1,46352, n_D = 1,46585, n_β = 1,47180, n_γ = 1,47665 bei 13,4°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_7H_{14}O'$	33,71	33,85	0,50	0,81
Gef.	33,71	33,85	0,51	0,82
EM	± 0,00	± 0,00	+ 0,01	+ 0,01
EΣ	± 0,00	± 0,00	+ 2%	+ 1%

1-Methylcyclohexanol-3,  114,11.

Über die Konstanten dieses Körpers liegen zahlreiche Literaturangaben vor, die sich teils auf die aktive, teils auf die inaktive Modifikation, sowie teils auf die cis-, teils auf die trans-Form beziehen. Wir haben ein Präparat von der Firma Poulenc Frères, das aus m-Kresol dargestellt worden war, einmal im ursprünglichen Zustand untersucht und darauf ein zweites Mal, nachdem es durch Behandlung mit Semicarbazid von etwa beigemengtem Keton befreit und 1½ Stunden im Wasserstoffstrom bei höherer Temperatur getrocknet worden war. Es ist schon in der Einleitung darauf

Digitized by Google

hingewiesen worden, daß die spektrochemischen Konstanten der beiden Proben erheblich voneinander abweichen, ohne daß man sagen könnte, welche Reihe von Bestimmungen den Vorzug verdiene. Es mußte daher bei der Berechnung der Exaltationen vorläufig das Mittel der beiden Reihen genommen werden.

I. $d_4^{24,4} = 0{,}9152$. — $n_\alpha = 1{,}45497$, $n_D = 1{,}45734$, $n_\beta = 1{,}46319$, $n_\gamma = 1{,}46819$ bei 24,4°.

II. Siedep.$_{14} = 76-78°$. — $d_4^{24,6} = 0{,}9179$; daraus $d_4^{24,3} = 0{,}9182$. — $n_\alpha = 1{,}45217$, $n_D = 1{,}45444$, $n_\beta = 1{,}46031$, $n_\gamma = 1{,}46502$ bei 24,3°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_7H_{14}O'$	33,71	33,85	0,50	0,81
Gef. I.	33,83	33,98	0,52	0,84
Gef. II.	33,54	33,68	0,52	0,82
EM (Mittel)	− 0,02	− 0,02	+ 0,02	+ 0,02
EΣ „	− 0,02	− 0,02	+ 4 %	+ 2 %

1-Methylcyclohexanol-4, $CH_3.C_6H_{10}.OH$, 114,11.

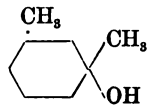
Auch von dieser Substanz wurde ein von Poulenc Frères bezogenes Präparat vor (I) und nach (II) der Reinigung, die in der oben angegebenen Weise geschah, untersucht. Die erhaltenen Werte weichen in ähnlicher, doch nicht so ausgeprägter Weise voneinander ab und stimmen ziemlich mit den vereinzelten Angaben in der Literatur überein.

I. $d_4^{20,7} = 0{,}9175$. — $n_\alpha = 1{,}45595$, $n_D = 1{,}45833$, $n_\beta = 1{,}46406$, $n_\gamma = 1{,}46897$ bei 20,7°.

II. Siedep.$_{12} = 74{,}7-75{,}2°$. — $d_4^{22,5} = 0{,}9183$. — $n_\alpha = 1{,}45366$, $n_D = 1{,}45594$, $n_\beta = 1{,}46160$, $n_\gamma = 1{,}46651$ bei 22,5°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_7H_{14}O'$	33,71	33,85	0,50	0,81
Gef. I.	33,80	33,95	0,52	0,83
Gef. II.	33,63	33,78	0,51	0,82
EM (Mittel)	+ 0,01	+ 0,02	+ 0,02	+ 0,02
EΣ „	+ 0,01	+ 0,02	+ 4 %	+ 2 %

Digitized by Google

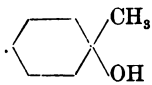
1,3-Dimethylcyclohexanol-3,  128,13.

In Übereinstimmung mit den Angaben von Wallach[1]) erhielten wir diesen Alkohol aus *inaktivem* 1-Methylcyclohexanon-3 nur in einer flüssigen Modifikation, während Zelinsky[2]) aus aktivem Material neben einem öligen Präparat, dessen Einheitlichkeit zweifelhaft sein dürfte, eine feste, bei 71—72° schmelzende, Form gewann.

Vor der Destillation leiteten wir durch unser Präparat, das in üblicher Weise nach der Grignardschen Methode bereitet worden war, $2^1/_2$ Stunden einen gut getrockneten Strom von Wasserstoff und rektifizierten es darauf zweimal unter vermindertem Druck.

Siedep.$_{21}$ = 79—81°. — $d_4^{22,9}$ = 0,9028. — n_α = 1,45177, n_D = 1,45414, n_β = 1,45984, n_γ = 1,46463 bei 22,9°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{16}O'$	38,30	38,47	0,57	0,93
Gef.	38,27	38,44	0.59	0,94
EM	− 0,03	− 0,03	+ 0,02	+ 0,01
EΣ	− 0,02	− 0,02	+ 4 %	+ 1 %

1,4-Dimethylcyclohexanol-4,  128,13.

Sabatier und Mailhe[3]), die diesen Körper zuerst erwähnen, erhielten ihn in Nadeln vom Schmelzp. 50°. Auch Wallach[4]) gewann ihn in fester Form[5]), betont jedoch, daß man hierfür ganz reines 1-Methylcyclohexanon-4 anwenden müsse. Wir verwendeten ein Präparat dieses Ketons, das aus dem zugehörigen Alkohol durch Oxydation mit Beckmannscher Mischung gewonnen worden war und schwerlich noch Carbinol beigemengt

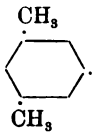
[1]) Diese Annalen **396**, 271 (1913).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2880 (1901); **35**, 2679 (1902).
[3]) Zentralbl. **1905**, II, 483.
[4]) Diese Annalen **396**, 266 (1913).
[5]) Über den Schmelzpunkt teilt Wallach nichts mit.

Digitized by Google

enthielt. Trotzdem blieb das daraus nach Grignard hergestellte Dimethylcyclohexanol bei Zimmertemperatur flüssig. Ob es ein Gemisch stereoisomerer Formen darstellte, oder das angewandte Keton nicht genügend rein war, bleibt fraglich, da aus äußeren Gründen eine Wiederholung des Versuches vorläufig unterbleiben mußte.

Siedep.$_{12}$ = 70—72°. — $d_4^{23,9}$ = 0,9060. — n_α = 1,45317, n_D = 1,45534, n_β = 1,46141, n_γ = 1,46622 bei 23,9°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{16}O'$	38,30	38,47	0,57	0,93
Gef.	38,24	38,40	0,60	0,95
EM	− 0,06	− 0,07	+ 0,03	+ 0,02
EΣ	− 0,05	− 0,05	+ 5 %	+ 2 %

1,3-Dimethylcyclohexanol-5, 

128,13.

Von den untersuchten Präparaten wurde das erste aus 1,3-Dimethylcyclohexen-3-on-5, das nach dem Knoevenagelschen Verfahren gewonnen worden war, durch Kochen mit Alkohol und Natrium hergestellt. Es blieb flüssig (I).

Ebenso war ein von der Firma Poulenc Frères bezogenes Präparat flüssig. Die Konstanten dieses Produktes stimmten im wesentlichen mit denen der anderen Präparate überein; sie werden hier weggelassen, da der Reinheitsgrad dieses Präparates nicht näher festgestellt worden ist.

Das bereits in der Einleitung erwähnte, von der Badischen Anilin- und Sodafabrik zur Verfügung gestellte Präparat bestand etwa zu zwei Dritteln aus nadeligen Aggregaten, die mit einem Öl durchtränkt waren. Die Krystalle wurden scharf abgesaugt und so oft zwischen Fließpapier gepreßt, bis sie frei von Öl waren. Die so erhaltenen weißen Krystalle scheinen beliebig lange haltbar zu sein, denn die seit etwa einem Jahr aufbewahrten Proben sind noch unverändert. Aus

Digitized by Google

eiskaltem, niedrig siedendem Petroläther krystallisiert der Körper in langen, glänzenden Nadeln, die bei 36—38° schmelzen. Die Konstanten des festen Alkohols sind unter III angegeben.

Die flüssig gebliebenen Anteile jenes Präparates wurden mit Hilfe eines Aufsatzes, der 3 Linnemannsche Siebe enthielt, im Vakuum fraktioniert. Nach einem geringen Vorlauf von 80—81,5° (10″), der etwas feucht war, ging die gesamte Menge zwischen 81,5° und 82° unter 9 mm Druck über, davon das meiste konstant bei 81,5°. Trotz ihres gleichen Siedepunktes waren die zu verschiedenen Zeiten übergegangenen Anteile nicht ganz gleichartig, denn beim Abkühlen in einer Kältemischung und langsamem Wiederauftauen zeigte sich, daß der Anteil an festem Alkohol in den früher übergegangenen Fraktionen höher war als in den späteren. Unter II sind die Konstanten verzeichnet, die an einer mittleren Fraktion festgestellt wurden. Dieses Produkt siedete unter 16 mm Druck bei 89° und unter 752 mm Druck bei 181°.

I. $d_4^{18,4} = 0{,}9004$. — $n_\alpha = 1{,}45395$, $n_D = 1{,}45622$, $n_\beta = 1{,}46208$, $n_\gamma = 1{,}46683$ bei 18,4°.

II. $d_4^{18,25} = 0{,}8999$; daraus $d_4^{18,55} = 0{,}8996$. — $n_\alpha = 1{,}45354$, $n_D = 1{,}45601$, $n_\beta = 1{,}46181$, $n_\gamma = 1{,}46652$ bei 18,55°.

III. $d_4^{38,9} = 0{,}8806$; daraus $d_4^{38,4} = 0{,}8810$. — $n_\alpha = 1{,}44440$, $n_D = 1{,}44700$, $n_\beta = 1{,}45238$, $n_\gamma = 1{,}45727$ bei 38,4°.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{16}O'$		38,30	38,47	0,57	0,93
Gef.	I.	38,52	38,69	0,60	0,94
	II.	38,54	38,72	0,60	0,95
	III.	38,66	38,86	0,60	0,97
EM (Mittel)		+ 0,27	+ 0,29	+ 0,03	+ 0,02
EΣ	„	+ 0,21	+ 0,23	+ 5 %	+ 2 %

Acetat. Zur Darstellung des Essigesters wurde das Carbinol 2 Stunden mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid gekocht. Da das nach der Aufarbeitung erhaltene Produkt nicht ganz konstant siedete, wurde die Behandlung mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von

Digitized by Google

etwas wasserfreiem Natriumacetat wiederholt. Nunmehr ging die in üblicher Weise gereinigte Verbindung unter 11 mm Druck glatt bei 84—85° über.

Zur Prüfung seiner Reinheit wurde der Körper analysiert, obwohl er bereits bekannt ist.[1])

0,2779 g gaben 0,7192 CO_2 und 0,2735 H_2O.

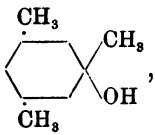
	Ber. für $C_{10}H_{18}O_2$	Gef.
C	70,6	70,6
H	10,6	11,0

$d_4^{20} = 0{,}9279$; daraus $d_4^{20,2} = 0{,}9277$. — $n_\alpha = 1{,}43526$, $n_D = 1{,}43758$, $n_\beta = 1{,}44312$, $n_\gamma = 1{,}44771$ bei 20,2°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{18}O$"O"	47,62	47,83	0,73	1,18
Gef.	47,87	48,09	0,75	1,19
EM	+ 0,25	+ 0,26	+ 0,02	+ 0,01
EΣ	+ 0,15	+ 0,15	+ 3 %	+ 1 %

Unser Wert für den Brechungsindex stimmt genau mit dem Knoevenagelschen überein: $n_D^{20} = 1{,}4375$; die Dichte fand jener Autor etwas niedriger: $d_4^{21} = 0{,}9226$, oder $d_4^{20} = 0{,}923$.

1,3,5-Trimethylcyclohexanol-5,



142,14.

Von dem Alkohol, der aus 1,3-Dimethylcyclohexanon-5 und Magnesiumjodmethyl in der gewöhnlichen Weise dargestellt wurde, kamen vier Präparate zur Untersuchung. Für die Herstellung von I—III diente Keton, das durch Oxydation von flüssigem 1,3-Dimethylcyclohexanol-5 gewonnen worden war, während das Ausgangsmaterial für IV aus der festen Modifikation jenes Carbinols bereitet wurde. Präparat I wurde vor der Destillation 5 Stunden im Wasserstoffstrom getrocknet und auch analysiert.

0,3143 g gaben 0,8770 CO_2 und 0,3637 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{18}O$	Gef.
C	76,0	76,1
H	12,8	12,9

[1]) Knoevenagel, diese Annalen **297**, 162 (1897).

Digitized by Google

I. Siedep.$_{15}$ = 83—85°. — $d_4^{24,7}$ = 0,8861. — n_α = 1,44865, n_D = 1,45115, n_β = 1,45674, n_γ = 1,46160 bei 24,7°.

II. Siedep.$_{18}$ = 80,5—81°. — $d_4^{14,8}$ = 0,8900; daraus $d_4^{14,9}$ = 0,8899. — n_α = 1,45328, n_D = 1,45540, n_β = 1,46140, n_γ = 1,46610 bei 14,9°.

III. Siedep.$_{16}$ = 78—78,5°. — $d_4^{18,8}$ = 0,8916; daraus $d_4^{18,6}$ = 0,8918. — n_α = 1,45271, n_D = 1,45490, n_β = 1,46074, n_γ = 1,46530 bei 13,6°.

IV. Siedep.$_{19}$ = 82—83°. — $d_4^{16,8}$ = 0,8876; daraus $d_4^{16,3}$ = 0,8880. — n_α = 1,45108, n_D = 1,45371, n_β = 1,45921, n_γ = 1,46422 bei 16,3°.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{18}O'$		42,90	43,09	0,64	1,04
Gef.	I.	43,00	43,20	0,67	1,07
	II.	43,19	43,37	0,67	1,06
	III.	43,06	43,24	0,65	1,03
	IV.	43,10	43,32	0,67	1,08
EM (Mittel)		+ 0,19	+ 0,19	+ 0,03	+ 0,02
EΣ	„	+ 0,13	+ 0,13	+ 5 %	+ 2 %

Auch Wallach und Schlubach[1]) haben die Verbindung auf dem gleichen Wege dargestellt und geben an, daß sie unter gewöhnlichem Druck bei 181° siedet.

III. Ketone.

Cyclopentanon, =O 84,06.

Es wurden drei Präparate dieses Körpers untersucht. Das erste wurde durch trockene Destillation von adipinsaurem Calcium dargestellt und im Vakuum rektifiziert. Das zweite war von den Elberfelder Farbenfabriken zur Verfügung gestellt worden. Das dritte wurde aus dem Semicarbazon dieses Produktes zurückgewonnen.

I. Siedep.$_{10}$ = 23,2—23,6°. — $d_4^{17,0}$ = 0,9516; daraus $d_4^{17,3}$ = 0,9513. — n_α = 1,43587, n_D = 1,43817, n_β = 1,44390, n_γ = 1,44867 bei 17,3°.

II. Siedep. = 130,2—130,6°. — $d_4^{15,8}$ = 0,9530; daraus $d_4^{15,7}$ = 0,9531. — n_α = 1,43647, n_D = 1,43877, n_β = 1,44448, n_γ = 1,44927 bei 15,7°.

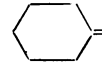
[1]) Diese Annalen **396**, 286 (1913).

Digitized by Google

III. Siedep. = 130,0—130,4°. — $d_4^{18,2}$ = 0,9509; daraus $d_4^{17,8}$ = 0,9513. — n_α = 1,43535, n_D = 1,43757, n_β = 1,44340, n_γ = 1,44820 bei 17,8°.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_5H_8O''		22,99	23,10	0,36	0,59
Gef.	I.	23,10	23,20	0,37	0,59
	II.	23,08	23,19	0,37	0,59
	III.	23,07	23,18	0,37	0,59
EM (Mittel)		+ 0,09	+ 0,09	+ 0,01	± 0,00
EΣ	„	+ 0,11	+ 0,11	+ 3 %	± 0 %

Aus den drei Dichtebestimmungen berechnet sich übereinstimmend der Wert d_4^{20} = 0,949, während sich aus den Beobachtungen von Wislicenus und Hentzschel[1]) d_4^{20} = 0,943 ergibt, und Wallach[2]) d_{20}^{20} = 0,948 oder d_4^{20} = 0,946 fand. Der Mittelwert für den Brechungsindex: n_D^{20} = 1,4368 stimmt fast überein mit dem Wallachschen Wert 1,4366. Den Siedepunkt fanden wir genau wie Wislicenus und Hentzschel; Wallach gibt 129° an.

Cyclohexanon,  , 98,08.

Die beiden ersten Proben, die zur Untersuchung kamen, waren käufliche Präparate, die durch Behandlung mit Chromsäure von etwa beigemengtem Cyclohexanol befreit worden waren. Die dritte Probe war über das Semicarbazon gereinigt worden.

I. Siedep.$_{11}$ = 46,5°. — $d_4^{16,8}$ = 0,9487. — n_α = 1,45004, n_D = 1,45242, n_β = 1,45834, n_γ = 1,46346 bei 16,8°.

II. Siedep. = 154°. — $d_4^{14,8}$ = 0,9510; daraus $d_4^{14,7}$ = 0,9511. — n_α = 1,45074, n_D = 1,45311, n_β = 1,45908, n_γ = 1,46409 bei 14,7°.

III. Siedep. = 156,6—156,8°. — $d_4^{15,6}$ = 0,9501; daraus $d_4^{15,3}$ = 0,9503. — n_α = 1,45024, n_D = 1,45261, n_β = 1,45859, n_γ = 1,46370 bei 15,3°.

---

[1]) Diese Annalen **275**, 313 (1893).

[2]) Diese Annalen **353**, 331 (1907).

Digitized by Google

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_6H_{10}O$''		27,59	27,72	0,43	0,71
Gef.	I.	27,79	27,92	0,44	0,72
	II.	27,76	27,89	0,44	0,71
	III.	27,75	27,88	0,44	0,72
EM (Mittel)		+ 0,18	+ 0,18	+ 0,01	+ 0,01
$E\Sigma$	„	+ 0,18	+ 0,18	+ 2 %	+ 1 %

Die aus den drei Beobachtungsreihen abgeleiteten Mittelwerte $d_4^{20} = 0{,}946$ und $n_D^{20} = 1{,}4507$ sind identisch mit den Werten, die sich aus Wallachs[1]) Angaben berechnen.

Cycloheptanon, , 112,10.

Das Präparat war aus korksaurem Calcium nach der Vorschrift von Wislicenus und Mager[2]) dargestellt worden. Ob die letzte Reinigung über die Bisulfitverbindung oder über das Semicarbazon erfolgte, geht aus den vorhandenen Aufzeichnungen nicht hervor; auch fehlt die Angabe des Siedepunktes. Auf jeden Fall war aber die Substanz sorgfältig gereinigt worden und siedete völlig konstant.

$d_4^{21,5} = 0{,}9498$; daraus $d_4^{21,9} = 0{,}9495$. — $n_\alpha = 1{,}45801$, $n_D = 1{,}46027$, $n_\beta = 1{,}46646$, $n_\gamma = 1{,}47149$ bei 21,9°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_7H_{12}O$''	32,19	32,34	0,51	0,82
Gef.	32,22	32,35	0,51	0,81
EM	+ 0,03	+ 0,01	± 0,00	− 0,01
$E\Sigma$	+ 0,03	+ 0,01	± 0 %	− 1 %

Auch in diesem Fall stimmen unsere Beobachtungen mit denen von Wallach[3]) gut überein, denn aus den oben mitgeteilten Zahlen ergibt sich $d_4^{20} = 0{,}951$ und $n_D^{20} = 1{,}4611$, während man aus Wallachs Daten die Werte 0,949 und 1,4609 erhält.

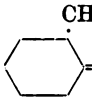
---

[1]) a. a. O.

[2]) Diese Annalen 275, 357 (1893).

[3]) a. a. O.

Digitized by Google

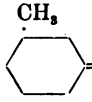
1-Methylcyclohexanon-2,  112,10.

Ein von der Badischen Anilin- und Sodafabrik zur Verfügung gestelltes Präparat wurde über das Semicarbazon gereinigt.

Siedep.$_{740}$ = 167°. — $d_4^{15,1}$ = 0,9296; daraus $d_4^{14,6}$ = 0,9300. — n_α = 1,44827, n_D = 1,45049, n_β = 1,45653, n_γ = 1,46135 bei 14,6°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_7H_{12}O''$	32,19	32,34	0,51	0,82
Gef.	32,29	32,42	0,51	0,81
EM	+ 0,10	+ 0,08	± 0,00	− 0,01
EΣ	+ 0,09	+ 0,07	± 0 %	− 1 %

Die gefundenen Werte weichen nicht wesentlich von denen früherer Beobachter ab, soweit die betreffenden Konstanten bereits bestimmt worden sind.

1-Methylcyclohexanon-3,  112,10.

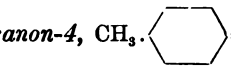
Untersucht wurde ein Präparat, das aus käuflichem inaktivem 1-Methylcyclohexanol-3 durch Oxydation mit Beckmannschem Gemisch dargestellt und über das Semicarbazon gereinigt worden war. Zum Schluß wurde es zweimal im Vakuum rektifiziert.

Siedep.$_{15}$ = 60—60,2°. — $d_4^{25,15}$ = 0,9139. — n_α = 1,44092, n_D = 1,44313, n_β = 1,44914, n_γ = 1,45394 bei 25,15°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_7H_{12}O''$	32,19	32,34	0,51	0,82
Gef.	32,39	32,53	0,52	0,82
EM	+ 0,20	+ 0,19	+ 0,01	± 0,00
EΣ	+ 0,18	+ 0,17	+ 2 %	± 0 %

Die in der Literatur vorliegenden Angaben über die physikalischen Eigenschaften des inaktiven 1-Methylcyclohexanons-3 stimmen in der Mehrzahl zu unseren Beobachtungen.

Digitized by Google

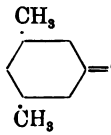
1-Methylcyclohexanon-4,  , 112,10.

Die Darstellung und Reinigung geschah wie bei der eben besprochenen Verbindung.

Siedep.$_{10,5}$ = 55,8—56,4°. — $d_4^{24,4}$ = 0,9119. — n_α = 1,44092, n_D = 1,44322, n_β = 1,44918, n_γ = 1,45413 bei 24,4°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_7H_{12}O''$	32,19	32,34	0,51	0,82
Gef.	32,46	32,60	0,52	0,84
EM	+ 0,27	+ 0,26	+ 0,01	+ 0,02
EΣ	+ 0,24	+ 0,23	+ 2%	+ 2%

Auch in diesem Fall weichen die wenigen bereits bekannten Daten nicht wesentlich von den neuen Werten ab.

1,3-Dimethylcyclohexanon-5,  , 126,11.

Von den zahlreichen Beobachtungsreihen lassen wir hier alle diejenigen fort, die nur zur Nachprüfung von Bestimmungen an den gleichen Präparaten ausgeführt worden sind, wobei ausnahmslos die früheren Beobachtungen bestätigt wurden.

Zur Darstellung des ersten Präparats wurde zunächst 1,3-Dimethylcyclohexen-3-on-5 mit Natrium und siedendem Alkohol zum 1,3-Dimethylcyclohexanol-5 reduziert. Da das Reaktionsprodukt ungesättigte Bestandteile enthielt, behandelte man es in der Kälte mit 2prozentiger Kaliumpermanganatlösung, bis bei weiterem Zusatz die rote Farbe nicht mehr verschwand. Dann wurde der in üblicher Weise isolierte, gesättigte Alkohol mit Chromsäuremischung oxydiert und das entstandene Keton über sein Semicarbazon gereinigt.[1])

[1]) Die bequemere Reduktion des ungesättigten Ketons nach der Paal-Skitaschen Methode haben wir erst später ausgeführt; die Eigenschaften des in guter Ausbeute erhaltenen gesättigten Ketons stimmten mit denen der anderen Präparate im wesentlichen überein.

Digitized by Google

Präparat II stammte von der Firma Poulenc Frères, war aus sym. m-Xylenol durch katalytische Reduktion gewonnen worden und wurde gleichfalls vor der Untersuchung in sein Semicarbazon verwandelt und daraus wieder abgeschieden.

Ein weiteres Präparat war von der Badischen Anilin- und Sodafabrik auf dem gleichen Wege dargestellt worden. Es wurde einmal in frisch destilliertem Zustand untersucht (III); ein zweites Mal nach der Wiederabscheidung aus seiner Bisulfitverbindung (IV).

Präparat V war aus öligem, VI aus festem 1,3-Dimethylcyclohexanol-5 (vgl. oben) durch Oxydation mit Chromsäure gewonnen worden. Erstere Probe wurde über die Bisulfitverbindung, letztere über das Semicarbazon gereinigt.

I. Siedep.$_{12}$ = 70—72°. — $d_4^{24,5}$ = 0,8916. — n_α = 1,43861, n_D = 1,44102, n_β = 1,44701, n_γ = 1,45197 bei 24,5°.

II. Siedep. = 179—180°. — $d_4^{13,55}$ = 0,9034; daraus $d_4^{13,25}$ = 0,9036. — n_α = 1,44483, n_D = 1,44708, n_β = 1,45313, n_γ = 1,45803 bei 13,25°.

III. Siedep. = 180°. — $d_4^{15,1}$ = 0,8959; daraus $d_4^{14,7}$ = 0,8962. — n_α = 1,44270, n_D = 1,44492, n_β = 1,45101, n_γ = 1,45579 bei 14,7°.

IV. Siedep. = 180°. — $d_4^{13,7}$ = 0,8963; daraus $d_4^{13,2}$ = 0,8967. — n_α = 1,44272, n_D = 1,44542, n_β = 1,45118, n_γ = 1,45590 bei 13,2°.

V. Siedep. = 178—179°. — $d_4^{14,0}$ = 0,8986; daraus $d_4^{13,9}$ = 0,8987. — n_α = 1,44273, n_D = 1,44492, n_β = 1,45103, n_γ = 1,45596 bei 13,9°.

VI. Siedep. = 180°. — $d_4^{18,0}$ = 0,8935; daraus $d_4^{18,2}$ = 0,8933. — n_α = 1,44077, n_D = 1,44333, n_β = 1,44916, n_γ = 1,45416 bei 18,2°.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{14}O''$		36,79	36,95	0,58	0,93
Gef.	I.	37,18	37,35	0,61	0,98
	II.	37,13	37,30	0,60	0,95
	III.	37,28	37,45	0,61	0,96
	IV.	37,26	37,46	0,62	0,96
	V.	37,18	37,34	0,61	0,96
	VI.	37,25	37,44	0,62	0,98
EM (Mittel)		+ 0,42	+ 0,44	+ 0,03	+ 0,04
EΣ	„	+ 0,33	+ 0,35	+ 5%	+ 4%

Digitized by Google

Der Siedepunkt unserer Präparate — im Mittel 180° — liegt etwas tiefer als ihn Knoevenagel[1]) — 181° bis 182° — und Wallach[2]) — 181,5—182° — fanden. Dichte und Brechungsindex der reinsten Präparate stimmen sehr nahe überein mit Wallachs Beobachtungen.

Das *Semicarbazon* des Körpers schmilzt nach unseren Erfahrungen je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 188° und 191° (Knoevenagel: 190—191°); den hohen Schmelzpunkt 201°, den Wallach fand, haben wir nicht beobachtet.

Über Beziehungen zwischen Konstitution und physikalischen Eigenschaften isomerer und homologer hydroaromatischer Verbindungen;

von *K. v. Auwers.*

(Eingelaufen am 1. Juni 1915.)

Der praktische Nutzen, den die Spektrochemie für die Ermittelung des Sättigungszustandes bei chemischen Verbindungen aller Art bietet, ist durch ungezählte Beispiele erhärtet. Darüber hinaus leistet sie bekanntlich auch treffliche Dienste, wenn es sich um die Feststellung der gegenseitigen Lage von Doppelbindungen in den Molekülen mehrfach ungesättigter Körper handelt, oder um die Unterscheidung zwischen endocyclischen und semicyclischen Doppelbindungen; auch die Zugehörigkeit von Substanzen zu bestimmten Körperklassen läßt sich

[1]) Diese Annalen **297**, 164 (1897).
[2]) Diese Annalen **397**, 199 (1913).

Digitized by Google

in manchen Fällen auf spektrochemischem Wege mit Sicherheit bestimmen.

Weniger geklärt sind die Ansichten darüber, ob die Spektrochemie auch dazu dienen kann, feinere Unterschiede in der Konstitution isomerer gesättigter und ungesättigter Verbindung festzustellen, insbesondere über die *Verteilung von Seitenketten* im Molekül etwas auszusagen.

Solange man in der Molrefraktion und -dispersion vorzugsweise *additive* Größen erblickte, war man geneigt, etwa sich zeigende Verschiedenheiten dieser Konstanten bei sättigungsgleichen isomeren Substanzen entweder stillschweigend zu vernachlässigen oder sie auf Unvollkommenheiten der Beobachtung oder des Versuchsmaterials zurückzuführen; nur vereinzelt erblickte man darin ein Anzeichen dafür, daß sich neben den bereits sicher erkannten Einflüssen der Konstitution auch solche zweiter Ordnung bis zu einem gewissen Grade bemerkbar machen können. Aber auch als bei weiteren spektrochemischen Forschungen der *konstitutive* Charakter des molekularen Brechungs- und Zerstreuungsvermögens schärfer betont wurde, änderte sich in jener Beziehung aus leicht verständlichen Gründen nicht viel. Man war nämlich gewohnt, die Fehlergrenze bei refraktometrischen Bestimmungen, namentlich bei Körpern mit höherem Molekulargewicht, recht weit zu ziehen und legte daher jenen meist wenig beträchtlichen Abweichungen keine Bedeutung bei, zumal es an einem sicheren Maßstab für die Bewertung dieser Zahlengrößen fehlte.

Seitdem durch die Arbeiten von Eisenlohr und mir[1]) spektrochemische Anomalien aller Art nach ihrer *quantitativen* Seite hin näher erforscht sind, und die dabei aufgestellten Normalwerte trotz mancher Mängel, die ihnen noch anhaften, die Beurteilung der Bedeutung spektrochemischer Zahlen erleichtern, durfte man eher hoffen, etwa vorhandene Zusammenhänge zwischen der

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 806, 827 (1910); Journ. prakt. Chem. [2] **82**, 65 (1910); **83**, 1, 37 (1911).

Digitized by Google

Konstitution isomerer Verbindungen und jenen kleinen Unterschieden ihrer refraktometrischen Konstanten aufzudecken. Ich habe mich daher schon seit längerer Zeit mit dieser Frage beschäftigt und besonders festzustellen gesucht, wie weit die *Stellung von Methylgruppen zueinander oder zu anderen Substituenten oder zu einer Doppelbindung* einen erkennbaren Einfluß auf die Molrefraktion und -dispersion auszuüben vermag.

Wie die Verhältnisse in dieser Beziehung bei den *aromatischen Aldehyden, Ketonen und Säureestern* liegen, habe ich vor kurzem an dieser Stelle dargelegt.[1]) Bei Isomeren und Homologen dieser Körpergruppen bestehen charakteristische und zum Teil recht erhebliche Unterschiede jener spektrochemischen Konstanten, die in bestimmten Fällen für die Zwecke der Konstitutionsbestimmung verwendet werden können. Indessen bieten die Ergebnisse dieser Untersuchung doch in erster Linie ein theoretisches Interesse, da man die Struktur der fraglichen Substanzen in der Regel auf chemischem Wege leichter und bei der Mehrzahl der Verbindungen auch sicherer feststellen kann.

Von größerer praktischer Bedeutung würde es sein, wenn sich bei *gesättigten und einfach ungesättigten hydroaromatischen Substanzen* solche Beziehungen zwischen ihren optischen oder sonstigen physikalischen Konstanten und ihrer Struktur nachweisen ließen, die Anhaltspunkte für die Ermittelung ihrer Konstitution liefern könnten, denn die einwandfreie Entscheidung von Strukturproblemen ist bekanntlich auf diesem Gebiete auch heute noch in zahlreichen Fällen sehr schwierig oder überhaupt nicht möglich.

An Hinweisen auf Beziehungen der gedachten Art fehlt es in der Literatur nicht; neben anderen Forschern hat vor allem Wallach dieser Frage besondere Aufmerksamkeit gewidmet und wertvolles Material beigebracht. Aber es läßt sich aus den meist zerstreuten Beobachtungen

[1]) Diese Annalen **408**, 214 (1915).

Digitized by Google

nicht entnehmen, wie weit die gefundenen Regelmäßigkeiten allgemeine Gültigkeit besitzen, da vielfach Widersprüche zwischen den einzelnen Literaturangaben bemerkbar sind. Ich habe daher bei meinen eigenen Untersuchungen über hydroaromatische Verbindungen mehr und mehr das Bedürfnis empfunden, jene Frage näher zu prüfen.

Dazu mußte erstens das bereits vorhandene Beobachtungsmaterial möglichst vollständig gesammelt, gesichtet und zum großen Teil neu berechnet werden. Zweitens mußte es ergänzt werden durch Bestimmungen, die zur Nachprüfung älterer Angaben dienen sollten, und durch die Untersuchung von Verbindungen bestimmter Konstitution, die zum Teil für diesen Zweck erst dargestellt werden mußten. Dieses neue Material ist in der vorhergehenden und einigen früheren Arbeiten[1]) veröffentlicht worden.

Von dem Abdruck des vollständigen gesammelten Beobachtungsmaterials an dieser Stelle muß abgesehen werden, da dies zu viel Platz erfordern und die Übersichtlichkeit stören würde. Die Untersuchung soll sich daher auf hydroaromatische Körper mit einem *Sechsring* beschränken und sich lediglich mit dem *Cyclohexan, Cyclohexen, Cyclohexanol, Cyclohexanon* und deren *Methylderivaten* beschäftigen. Ferner lasse ich alle vereinzelten Daten weg, die sich nur auf die Siedepunkte oder die Dichte oder den Brechungsindex einer Verbindung beziehen, wenn die Angaben nicht aus irgendeinem Grund wichtig erscheinen. Verbindungen, für die nicht wenigstens von einer Seite zusammengehörende Bestimmungen von Dichte und Brechungsindex vorliegen, sind daher grundsätzlich nicht berücksichtigt worden. Fortgeblieben sind ferner im allgemeinen Beobachtungen, die an unreinen Präparaten angestellt wurden, oder die aus anderen Gründen zweifellos unrichtig oder stark verdächtig sind. Vereinzelt sind jedoch auch solche Werte in die Zusammen-

[1]) Diese Annalen **401**, 303 (1913).

Digitized by Google

stellung aufgenommen worden, namentlich in den Fällen, wo eine Nachprüfung dieser zweifelhaften Zahlen über das tatsächliche Bestehen anscheinend vorhandener Gesetzmäßigkeiten entscheiden könnte.

Da auch im günstigsten Falle nur verhältnismäßig kleine Unterschiede in den physikalischen Konstanten der in Frage kommenden isomeren und homologen Körper erwartet werden durften, war es natürlich notwendig, auch festzustellen, wie weit durchschnittlich die Beobachtungen an verschiedenen Präparaten ein und derselben Substanz untereinander übereinstimmen, denn von dem Grad der hier erreichbaren Genauigkeit mußte die etwaige Verwendbarkeit jener Konstanten für praktische Zwecke abhängen. Aus diesem Grunde wurden von manchen Körpern zahlreiche Proben untersucht, und die in der Literatur über die einzelnen Verbindungen vorhandenen Beobachtungsreihen in den meisten Fällen sämtlich aufgenommen, wenigstens soweit es sich um genauere Bestimmungen handelt. Auf gänzliche Vollständigkeit mußte freilich aus Gründen der Raumersparnis auch hier verzichtet werden; vor allem sind fast alle Beobachtungen weggelassen, die an bereits untersuchten Präparaten lediglich zur technischen Kontrolle angestellt wurden.

Um die Menge der Zahlen weiter möglichst zu beschränken, gebe ich von den optischen Konstanten nur die Werte für n_D^{20}, $E\Sigma_D$ und $E\Sigma_\gamma - \Sigma_a$ an. Allerdings fallen dadurch viele Beobachtungsreihen fort, bei denen nicht n_D, sondern n_a bestimmt wurde, doch trifft dies meist solche Verbindungen, für die andere Bestimmungen in genügender Zahl vorhanden sind; auch würde in keinem Fall durch Heranziehen der fortgelassenen Werte das Bild wesentlich verändert werden. Interessant würde es sein, neben den *spezifischen* Exaltationen — den $E\Sigma$-Werten — auch die Exaltationen der *molekularen* Refraktion und Dispersion — die EM-Werte — miteinander zu vergleichen; ich verzichte jedoch auf die Wiedergabe dieser Werte, da durch das Nebeneinander der ver-

Digitized by Google

schiedenen Zahlenreihen der Überblick über das, worauf es *wesentlich* ankommt, erschwert werden würde. Außer den optischen Konstanten finden sich in den Tabellen, wie üblich, Angaben über die Siedepunkte und über die Dichten bei 20°.

Für die Umrechnung der Brechungsindizes auf die Normaltemperatur von 20° ist ausnahmslos der Faktor 0,00045 für 1° benutzt worden, der für alle hier in Betracht kommenden Fälle hinreichend genau ist. Dagegen empfiehlt es sich nicht, für die Umrechnung der spezifischen Gewichte einen der meist benutzten *konstanten* Faktoren 0,0008 oder 0,00093 für 1° anzuwenden, sondern statt dessen nach dem Vorschlage von Roth und Eisenlohr[1]) durchschnittlich etwa $^1/_{900}$ der Dichte als Ausdehnungsfaktor für 1° anzunehmen. Ich habe mich durch zahlreiche Rechnungen davon überzeugt, daß man mit dieser Rechnungsweise regelmäßig Werte erhält, die der Wahrheit sehr nahe kommen, solange es sich nicht um große Temperaturunterschiede handelt. Daß Dichteangaben, die nicht auf Wasser von 4° bezogen waren, zuvor auf diese Basis umgerechnet wurden, ist selbstverständlich. Dagegen ist der Unterschied, den die Reduktion auf den luftleeren Raum bedingt, vernachlässigt worden, da er praktisch nicht ins Gewicht fällt.

Werte, die sicher unrichtig oder zweifelhaft sind, aber doch aus bestimmten Gründen in die Tabellen aufgenommen wurden, sind durch *Kursivdruck* gekennzeichnet.

In den Tabellen findet man hier und da in zwei Beobachtungsreihen, daß zwar die Werte für d_4^{20} und n_D^{20}, nicht aber die für $E\Sigma_D$ übereinstimmen. Dieser scheinbare Widerspruch beruht darauf, daß die letzteren Werte nicht mit den auf die Temperatur von 20° umgerechneten und abgerundeten Zahlen, sondern mit den Originaldaten berechnet worden sind.

Um erkennen zu lassen, was von dem in der Literatur vorhandenen Beobachtungsmaterial benutzt worden

[1]) Refraktometr. Hilfsbuch, S. 76 (1911).

Digitized by Google

ist, und eine Nachprüfung jeder Zahl zu ermöglichen, finden sich in den Tabellen Literaturnachweise[1]) für jede aufgenommene Beobachtung. Einen Nachweis über weggelassene oder nur beiläufig im Text zu den Tabellen erwähnte Beobachtungen zu geben, erschien überflüssig; man kann nötigenfalls mit Hilfe des Lexikons von M. M. Richter und des Zentralblattes die betreffenden Literaturstellen aufsuchen.

Für jede Körperklasse ist zunächst das gesamte benutzte Material in einer Tabelle zusammengestellt. In einer zweiten Tabelle finden sich dann die wahrscheinlichsten Werte. Bei deren Ableitung wurden alle Umstände berücksichtigt, die aus den Originalarbeiten zur Bewertung der von den Autoren angegebenen Zahlen etwa entnommen werden konnten. Dies im einzelnen darzulegen, erschien weder notwendig, noch im Interesse der Kürze angängig.

In den Formeln sind Methylgruppen durch Striche angedeutet; nur in den Verbindungen mit semicyclischen Doppelbindungen sind die an ihnen haftenden Substituenten eingesetzt, damit das Zeichen für die Doppelbindung nicht mit dem für ein *gem.*-Dimethyl verwechselt werden kann.

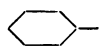
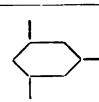
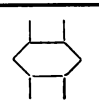
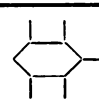
Ein Sternchen hinter einem Wert für n_D bedeutet, daß die Beobachtung sich nicht auf die D-, sondern auf die He-Linie bezieht. Der Unterschied ist belanglos.

Das in der nachstehenden Tabelle über die *Cyclohexane* gesammelte Material läßt an Vollständigkeit noch manches zu wünschen übrig, zumal von mehreren dieser Kohlenwasserstoffe bisher nur *eine* Reihe von Bestimmungen vorliegt, und die Beobachtungen an den beiden letzten Gliedern der Tabelle zweifelhaft erscheinen. Dies gilt namentlich für die Konstanten, die Pictet und Bouvier für die von ihnen als *Tetrahydro-durol* und *Tetrahydro-pentamethyl*-benzol aufgefaßten Substanzen fanden, denn

[1]) Die Zitate sind nach dem Zentralblatt gegeben, wenn die Originalarbeiten in Zeitschriften erschienen sind, die nicht zum Bestande jeder Laboratoriumsbibliothek gehören.

Digitized by Google

I. *Cyclohexane.*

Nr.	Formel		Siedepunkt	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
1		C_6H_{12}	80,8—81,0°	0,776	1,4260	+0,05	— [1]
			80,8—80,9	0,778	1,4264	−0,01	—
			—	0,779	1,4269*	−0,01	+2 %
			80,6—80,8	0,778	1,4263	+0,01	−3
			80,0—80,2	0,780	1,4272	−0,06	−3
2		C_7H_{14}	—	0,769	—	—	±0 % [2]
			101°	0,770	1,4230	+0,14	—
			100,5	0,774	1,4233	+0,13	±0
3			120°	0,782	—	—	+2 % [3]
			125	0,783	1,4295	+0,02	+2
			119,2—119,7	0,779	1,4302	+0,12	—
4			—	0,783	1,4311*	+0,07	+1 % [4]
5		C_8H_{16}	—	0,771	—	—	+2 % [5]
			118—120°	0,771	1,4253	+0,23	+2
			118—120	0,771	1,4249	+0,20	+3
6			—	0,764	1,4216*	+0,30	+2 % [6]
7			138,5—139°	*0,766*	1,4215	+0,16	— [7]
8		C_9H_{18}	143°	0,782	1,4309*	+0,11	±0 % [8]
9			—	0,771	1,4327*	+0,34	+2 % [9]
10		$C_{10}H_{20}$	169—170,5°	*0,811*	*1,4451*	*−0,12*	*−1* % [10]
			172—174	*0,779*	*1,4210*	*−0,39*	—
11		$C_{11}H_{22}$	189—191°	*0,785*	*1,4243*	*−0,43*	— [11]

Digitized by Google

es berechnen sich daraus für die spezifische Refraktion dieser Kohlenwasserstoffe *Depressionen* von −0,4, was äußerst unwahrscheinlich ist. Da die fraglichen Körper aus einem verwickelten Gemisch durch fraktionierte Destillation abgeschieden wurden und nicht weiter gereinigt werden konnten, sind sie aller Wahrscheinlichkeit nach nicht einheitlich gewesen. Dagegen wird das von Willstätter und Hatt untersuchte *Tetrahydrodurol* seiner Darstellung nach vermutlich eine reine Substanz gewesen sein. Dichte und Brechungsindex des Körpers erscheinen nach den Beobachtungen jener Autoren im Vergleich zu den Konstanten aller anderen in der Tabelle angeführten Cyclohexane so hoch, daß man an der Richtigkeit dieser Werte gleichfalls zweifeln könnte. Es ist jedoch sehr wohl möglich, daß die Verbindung tatsächlich diese auffallenden Eigenschaften besitzt (vgl. unten). Einstweilen sind die Werte noch als fraglich bezeichnet worden, da leider äußere Umstände die in diesem Fall besonders wichtige und interessante Nachprüfung bisher verhindert haben, und vielleicht noch einige Zeit vergehen wird, bis dies nachgeholt werden kann.

Literatur zu Tabelle I.

[1]) Zelinsky, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2800, 2802 (1900); Eykman, Zentralbl. **1909**, II, 2146; Eisenlohr, Zeitschr. f. phys. Chem. 83, 433 (1913); Auwers u. Krollpfeiffer, vgl. vorherg. Arbeit.

[2]) Eykman, Zentralbl. **1907**, II, 1209; Kishner, Zentralbl. **1911**, II, 363; Eisenlohr, a. a. O.

[3]) Perkin sen., Journ. chem. soc. 87, 1493 (1905); Lange, Dissert. Greifswald 1913; Zelinsky u. Lepeschkin, Zentralbl. **1913**, II, 2126.

[4]) Eykman, Zentralbl. **1911**, II, 1029.

[5]) Eykman, Zentralbl. **1907**, II, 1209; Auwers u. Treppmann, vgl. vorherg. Arbeit.

[6]) Eykman, Zentralbl. **1911**, II, 1029.

[7]) Kishner, Zentralbl. **1912**, II, 1926.

[8]) Eykman, Zentralbl. **1911**, II, 1029.

[9]) Eykman, Zentralbl. **1911**, II, 1029.

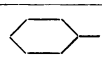
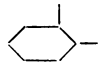
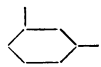
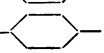
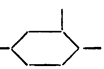
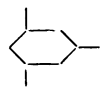
[10]) Willstätter u. Hatt, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1474 (1912); Pictet u. Bouvier, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 3349 (1913).

[11]) Pictet u. Bouvier, a. a. O.

Digitized by Google

Sieht man von den bei diesen beiden letzten Körpern bestehenden Unsicherheiten ab, so ist im übrigen die Übereinstimmung zwischen den Werten, die für Dichte und Brechungsindex bei verschiedenen Präparaten der einzelnen Substanzen gefunden wurden, befriedigend. Denn bei den Dichten weichen die Einzelbestimmungen voneinander im äußersten Fall um 0,005, und vom Mittel um 0,0025 ab, während die Indizes sogar bis auf eine Einheit der dritten Dezimale übereinstimmen. Auch von den Siedepunktsangaben fällt nur eine beim *gem.*-Dimethylcyclohexan (Nr. 3) aus der Reihe heraus, doch ist das betreffende Präparat an sich nicht einwandfrei.

Cyclohexane: Wahrscheinlichste Werte.

Nr	Formel		Siedepunkt	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
1		C_6H_{12}	80,5°	0,778	1,427	±0,00	−1 %
2		C_7H_{14}	101°	0,771	1,423	+0,14	±0 %
3		C_8H_{16}	120°	0,781	1,430	+0,07	+2 %
4			125	0,783	1,431*	+0,07	+1
5			119	0,771	1,425	+0,22	+3
6			119	0,764	1,422*	+0,30	+2
7		C_9H_{18}	139°	*0,766*	1,422	+0,16	—
8			143	0,782	1,431*	+0,11	±0 %
9			139	0,771	1,433*	+0,34	+2
10		$C_{10}H_{20}$	170°	*0,811*	*1,445*	*−0,12*	−1 %

Digitized by Google

Bemerkt sei noch, daß auch verschiedene Daten, die fortgelassen worden sind, ebensogut mit den in die Tabelle aufgenommenen übereinstimmen.

In der nebenstehenden Tabelle sind die Angaben über die Siedepunkte zum Teil aus anderen Literaturstellen ergänzt worden.

Vergleicht man zunächst die *Dichten* der isomeren *Dimethyl*cyclohexane, so sieht man, daß diese bei dem *gem.*- und dem *1,2-Derivat* (Nr. 3 und Nr. 4) erheblich höher ist als bei dem *1,3- und 1,4-Isomeren* (Nr. 5 und Nr. 6). Während diese beiden letzten, ebenso wie das Monomethylderivat, eine *geringere* Dichte als die Stammsubstanz haben, ist sie bei jenen beiden größer. Schon früher[1]) wurde darauf hingewiesen, daß im allgemeinen Eintritt von Alkylen in den Ring einer cyclischen Verbindung deren spezifisches Gewicht vermindert, daß jedoch Substanzen mit orthoständigen Alkylen von dieser Regel anscheinend eine Ausnahme machen. Dies wird durch jene Zahlen bestätigt.

Bei den *Trimethyl*derivaten findet man das gleiche Verhältnis zwischen der 1,2,4- und der 1,3,5-Verbindung (Nr. 8 und Nr. 9). Demgegenüber erscheint es auffallend, daß das 1,1,3-Derivat (Nr. 7) nicht eine ähnliche Dichte wie die 1,2,4-Verbindung besitzt, sondern sogar spezifisch leichter sein soll als das symmetrisch gebaute 1,3,5-Derivat (Nr. 9). Das betreffende Präparat wurde durch katalytische Reduktion bei hoher Temperatur aus einem Körper, der außer dem Sechsring noch einen Dreiring enthielt, gewonnen, also durch eine etwas gewaltsame Reaktion. Es fragt sich, ob dem Körper wirklich die angenommene Konstitution zukommt, denn es fehlt an irgendeinem Beweis dafür. Es soll daher versucht werden, diesen Kohlenwasserstoff auf andere Weise aufzubauen und zu prüfen, ob er wirklich das angegebene niedrige spezifische Gewicht besitzt.

---

[1]) Auwers und Ellinger, diese Annalen 387, 209 (1912).

Digitized by Google

Für die *Brechungsindizes* der *zweifach* methylierten Körper gilt dasselbe wie für ihre Dichten: bei den beiden Verbindungen mit nahe zusammenstehenden Methylgruppen sind sie höher als bei der Stammsubstanz, bei dem 1,3- und dem 1,4-Derivat dagegen niedriger. Die Verhältnisse bei den *Tri*derivaten sind noch nicht klar.

Auf die Beziehungen, die anscheinend zwischen der *Molrefraktion* dieser isomeren und homologen Kohlenwasserstoffe und ihrer Konstitution bestehen, ist schon früher[1]) in anderer Form hingewiesen worden. Man erkennt deutlich, daß diejenigen Verbindungen, die mehrere Methylgruppen möglichst entfernt voneinander in ihren Molekülen enthalten, das größte Brechungsvermögen besitzen. Erhöhungen der *spezifischen* Refraktion um + 0,30 und + 0,34 über den theoretischen Wert liegen jenseits aller Fehlergrenzen und stellen unzweifelhafte Exaltationen dar; der Einfluß von Zahl und Stellung der Methyle auf das optische Verhalten dieser Körper ist somit unverkennbar.

Nach den vorstehenden Darlegungen verlieren die am *Hexahydrodurol* beobachteten Eigenschaften zum guten Teil ihren auffälligen Charakter, denn da in seinem Molekül *zwei Paare benachbarter Methyle* enthalten sind, werden Dichte und Brechungsindex gesteigert werden. Allerdings ist die Zunahme des spezifischen Gewichtes sehr beträchtlich, aber ähnliche starke Wirkungen scheinbar geringer Unterschiede der Struktur finden sich auch bei anderen Verbindungen. Auch die Depression der Molrefraktion als eine Folge der ungewöhnlichen Steigerung der Dichte ist verständlich.

Das *Zerstreuungsvermögen* dieser Substanzen bietet nichts Charakteristisches, denn die kleinen Schwankungen liegen sämtlich innerhalb der Fehlergrenzen und dürften im wesentlichen zufälliger Natur sein.

---

[1]) Auwers und Eisenlohr, Zeitschr. f. physik. Chem. 83, 436ff. (1913).

Digitized by Google

Auch die *Siedepunkte* können zur Unterscheidung der Isomeren nach den bisher vorliegenden Angaben kaum herangezogen werden. Überhaupt ist der Siedepunkt diejenige Konstante, auf die der geringste Verlaß ist, wenn man gezwungen ist, mit verhältnismäßig kleinen Mengen von Substanz zu arbeiten, wie dies bei Untersuchungen über hydroaromatische Körper sehr häufig der Fall ist. Während man selbst an sehr kleinen Substanzproben die Dichte und die Brechungsindizes bei der nötigen Übung mit großer Genauigkeit bestimmen kann und an reinen Materialien regelmäßig annähernd konstante Werte findet, wird die Bestimmung des Siedepunktes kleiner Flüssigkeitsmengen durch die Art des Erhitzens, die Form des Gefäßes, die Beschaffenheit des Thermometers, die Schnelligkeit des etwa durchgesaugten Gasstroms und andere Umstände so stark beeinflußt, daß die Angaben verschiedener Beobachter selten völlig übereinstimmen, auch wenn beide das gleiche Präparat untersuchen. Besondere Versuche zeigten, daß die Abweichungen leicht einige Grade betragen können. Auf *kleine* Unterschiede in den Siedepunkten ist daher kein Gewicht zu legen, wenn nicht größere Mengen der zu vergleichenden Stoffe von demselben Beobachter unter möglichst gleichen Bedingungen destilliert werden konnten.

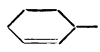
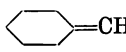
II. *Cyclohexene.*

Nr.	Formel		Siedepunkt	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
1		C_6H_{10}	80—81°	0,810	1,4460	−0,20	−5 % [1]
			83—84	0,810	1,4460	−0,23	—
			83—83,5	0,811	1,4470	−0,26	−4
			83,5—85,0	0,810	1,4452	−0,31	−4

[1]) Brühl, Journ. pr. Chem. [2] **49**, 240 (1894); Zelinsky u. Zelikow, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3252 (1901); Auwers u. Murawski, vgl. vorherg. Arbeit.

Digitized by Google

(Fortsetzung.)

Nr.	Formel	Siedepunkt	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
2	C_7H_{12}	111—112°	0,810	1,4496	+0,04	— [1]
		109	0,810	1,4497	−0,02	±0 %
		109,4—110,4	0,810	1,4495	±0,00	+2
3		103—103,5°	0,799	1,4419	−0,01	— [2]
		105,5—106,5	0,802	1,4440	−0,01	—
		105—106	0,804	1,4454	−0,04	—
4		102,5°	0,800	—	—	−2 % [3]
		102	0,797	1,4443	+0,08	—
5		105—106°	0,801	1,4501	+0,40	— [4]
		106	0,801	1,4516	+0,54	—
		103	0,803	1,4491	+0,29	—
		103	0,800	1,4495	+0,43	—
		104	0,799	1,4502	+0,47	+6 %
		100,5—101,3	0,802	1,4502	+0,34	+6
		101,2—102	0,802	1,4504	+0,33	+6
		102,5	0,802	1,4498	+0,35	+6
	C_8H_{14}	*117—117,5°*	*0,799*	—	—	*−1 %* [5]
		117—117,5	*0,799*	*1,4430*	*+0,22*	—
		119,5—121,2	0,803	1,4435	−0,04	−1
		120—121,2	0,804	1,4456	−0,04	−1

[1]) Wallach, diese Annalen **359**, 298 (1908); Auwers u. Ellinger, diese Annalen **387**, 220 (1912); Auwers u. Murawski, a. a. O.

[2]) Zelinsky, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2492, 2494 (1902); Knoevenagel, diese Annalen **297**, 158 (1897).

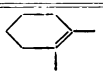
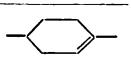
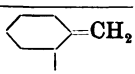
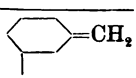
[3]) Eykman, Zentralbl. **1907**, II, 1211. — Die Literaturstelle, der die Originaldaten für die zweite Beobachtungsreihe entnommen sind, konnte nicht wiedergefunden werden.

[4]) Wallach, diese Annalen **347**, 329 (1906); **359**, 291 (1908); **365**, 262 (1909); Auwers u. Ellinger, diese Annalen **387**, 225 (1912); Auwers u. Peters, vgl. vorherg. Arbeit.

[5]) Crossley u. Renouf, Journ. chem. soc. **87**, 1490 (1905); Zelinsky u. Uspensky, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1470 (1913); Auwers u. Lange, diese Annalen **409**, 166 (1915).

Digitized by Google

(Fortsetzung.)

Nr.	Formel	Siedepunkt	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_a$
7		132°	0,825	—	—	— [1]
		135,5—136,5	0,823	1,4585	+0,07	—
		135—137	0,823	1,4587	+0,09	—
		136—137,5	0,823	1,460	+0,16	—
		132—134	0,826	1,4589	−0,09	+3 %
8		126—127°	0,803	1,4475	+0,18	— [2]
		127,5—128,5	0,801	1,4471	+0,21	—
		124—126	0,802	1,4464	+0,16	+3 %
9		123°	0,794	1,4418	+0,20	— [3]
		124—125	0,799	1,4421	−0,01	—
		125—128	0,798	1,4438	+0,13	+1 %
		126—127	0,797	1,4441	+0,17	+2
10	 C_8H_{14}	125°	*0,806*	1,448	+0,06	— [4]
		127—128	0,800	1,4459	+0,19	—
		127—129	0,799	1,4451	+0,20	—
		124—127	0,800	1,4446	+0,10	+2 %
11		122—125°	0,808	1,4525	+0,31	— [5]
12		123—124°	0,792	1,4461	+0,46	— [6]
			0,796	1,4457	+0,42	—

[1]) Sabatier u. Mailhe, Zentralbl. **1905**, II, 483; Zelinsky u. Gorski, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2634 (1908); Wallach, diese Annalen **396**, 279 (1913); Meerwein, diese Annalen **405**, 150 (1914); Auwers u. Lange, vgl. vorherg. Arbeit.

[2]) Zelinsky u. Zelikow, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3255 (1901); Wallach, diese Annalen **396**, 271 (1913); Auwers u. Hinterseber, vgl. vorherg. Arbeit.

[3]) Knoevenagel, diese Annalen **289**, 157 (1896); **297**, 166 (1897); Auwers u. Hinterseber, vgl. vorherg. Arbeit; Auwers u. Treppmann, vgl. vorherg. Arbeit.

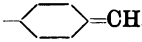
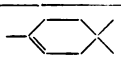
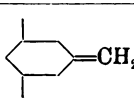
[4]) Sabatier u. Mailhe, Zentralbl. **1906**, I, 1096; Wallach, diese Annalen **396**, 266, 267 (1913); Auwers u. Hinterseber, vgl. vorherg. Arbeit.

[5]) Wallach, diese Annalen **347**, 338 (1906).

[6]) Wallach, diese Annalen **347**, 342 (1906).

Digitized by Google

(Fortsetzung.)

Nr.	Formel		Siedepunkt	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
13		C_8H_{14}	122—123°	0,791	1,4455	+0,50	— [1]
			122	0,791	1,4450	+0,54	—
			122	0,791	1,4456	+0,60	—
14			138—140°	0,796	1,4443	−0,23	— [2]
			138—142	0,789	1,4468	+0,68	—
			139—141	0,801	1,4467	+0,27	—
			139	0,802	1,4441	+0,04	—
			138—139	0,807	1,4448	−0,18	−1 %
			138—139	0,807	1,4457	−0,10	+1
15			146—147°	0,822	1,4562	−0,02	+3 % [3]
			147—149	0,824	1,4563	−0,11	+1
			149—150	0,826	1,4566	−0,17	+1
16		C_9H_{16}	140°	0,805	1,4456	+0,02	+3 % [4]
			140	0,802	1,4454	+0,10	+2
			140	0,806	1,4469	+0,03	+3
17			149,6—150°	0,828	1,4593	−0,10	+3 % [5]
18			142,5—143,5°	0,795	1,4452	+0,36	— [6]
			139—141	0,798	1,4459	+0,33	+6 %
			138—139,5	0,803	1,4464	+0,12	+4
			140	0,800	1,4461	+0,23	+3
			140,5—142	0,798	1,4462	+0,31	+6
19			135—136°	0,788	1,4439	+0,60	+9 % [7]

[1]) Wallach, diese Annalen **347**, 345 (1906); **365**, 268 (1909); Perkin jun. u. Pope, Zentralbl. **1911**, II, 1031.

[2]) Tiemann u. Semmler, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 2728 (1893); Harries u. Weil, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 849 (1904); Knoevenagel, diese Annalen **297**, 200 (1897); Wallach, diese Annalen **324**, 102 (1902); Auwers u. Moosbrugger, diese Annalen **387**, 186 (1912).

[3]) Auwers u. Lange, diese Annalen **409**, 175 (1915).

Digitized by Google

Auch bei diesen Verbindungen weichen die *Dichteangaben* im allgemeinen höchstens um 0,005 voneinander ab und entsprechend weniger vom Mittel. Bei den Einzelbestimmungen der *Brechungsindizes* gehen die Unterschiede fast nirgends über zwei Einheiten der dritten Dezimale hinaus; die Mittelwerte dürften daher bis auf eine Einheit dieser Stelle sicher sein. Eine Ausnahme hinsichtlich beider Konstanten bildet nur das *Cyclogeraniolen* (Nr. 14), bei dem diese Werte zum Teil erheblich stärker schwanken. Man könnte dies darauf zurückführen, daß die verschiedenen untersuchten Präparate ihre regelmäßigen Bestandteile, das *1,1,3-Trimethyl-cyclohexen-2* und das *1,1,3-Trimethylcyclohexen-3*, in wechselndem Mengenverhältnis enthielten. Wahrscheinlich kommen aber für die einzelnen Proben je nach ihrer Darstellung noch andere Beimengungen in Betracht, so daß für die Zwecke dieser Untersuchung die unter dem Namen „Cyclogeraniolen" gehenden Kohlenwasserstoffgemische auszuscheiden sind. Namentlich die verschiedenen $E\Sigma$-Werte widersprechen sich dermaßen, daß mit ihnen vorläufig nichts anzufangen ist.

Beim *1-Methylcyclohexen-1* (Nr. 2) sind alle Angaben über niedriger siedende Präparate fortgelassen worden.[1]) Die Reinheit der meisten Proben von den beiden Isomeren, der Δ^2- und der Δ^3-*Verbindung,* ist ziemlich fraglich, doch stimmen die zahlreichen — hier weggebliebenen — Einzelangaben über die Dichte dieser Körper im allgemeinen hinreichend überein. Daß von Peters und mir

---

Fortsetzung der Literatur zu nebenstehender Tabelle.

[4]) Auwers u. Lange, diese Annalen **409**, 169 (1915).

[5]) Auwers u. Krollpfeiffer, Ber. d. d. chem. Ges. **48**, 1231 (1915).

[6]) Wallach u. Schlubach, diese Annalen **396**, 284 (1913); Auwers u. Hinterseber, vgl. vorhergehende Arbeit; Auwers u. Treppmann, vgl. vorherg. Arbeit.

[7]) Auwers u. Treppmann, a. a. O.

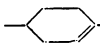
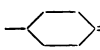
[1]) Vgl. dazu Auwers und Ellinger, diese Annalen **387**, 219 (1912).

Digitized by Google

der Siedepunkt des *Methencyclohexans* (Nr. 5) an einigen Präparaten niedriger als üblich gefunden wurde, rührt daher, daß die Destillation in einem ziemlich lebhaften Wasserstoffstrom vorgenommen wurde.

Die von Crossley und von Zelinsky untersuchten Proben von *1,1-Dimethylcyclohexen-3* (Nr. 6) waren nicht einheitlich; auch die bisher dargestellten Präparate des *1,3-Dimethylcyclohexens-3* (Nr. 8) werden sämtlich mehr oder weniger von dem isomeren Δ^2-*Derivat* enthalten haben.

Cyclohexene: Wahrscheinlichste Werte.

Nr.	Formel		Siedep.	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
1		C_6H_{10}	83°	0,810	1,446	−0,25	−4 %
2		C_7H_{12}	110°	0,810	1,450	±0,00	+1 %
3			105	0,802	1,444	−0,02	—
4			103	0,799	1,444	+0,08	−2
5			103	0,801	1,450	+0,40	+6
6		C_8H_{14}	119°	0,803	1,445	−0,04	−1 %
7			135	0,825	1,459	±0,00	+3
8			127	0,802	1,447	+0,18	+3
9			126	0,798	1,443	+0,15	+2
10			127	0,800	1,445	+0,18	+2
11			124	0,808	1,453	+0,31	—
12			124	0,794	1,446	+0,44	—
13			122	0,791	1,445	+0,55	—[1]

[1]) Cyclogeraniolen (Nr. 14) ist in dieser Zusammenstellung fortgelassen worden.

Digitized by Google

(Fortsetzung.)

Nr.	Formel	Siedep.	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
15		148°	0,824	1,456	−0,10	+2 %
16		140	0,804	1,446	+0,05	+3
17		150	0,828	1,459	−0,10	+3
18		140	0,800	1,446	+0,31	+5
19		136	0,788	1,444	+0,60	+9

C_9H_{16}

Die Verhältnisse bei diesen ungesättigten Kohlenwasserstoffen sind naturgemäß verwickelter, da sowohl die *Lage der Doppelbindung zu den Substituenten,* wie die *Stellung dieser zueinander* von Einfluß sein kann.

Unter den *Monomethyl*verbindungen zeichnet sich das *Δ^1-Derivat* durch hohen Siedepunkt, hohes spezifisches Gewicht und hohen Brechungsindex aus. Daß dies kein Zufall ist, beweist das Verhalten des *1,2-Dimethylcyclohexens-1* (Nr. 7) das von den acht in der Tabelle aufgeführten Kohlenwasserstoffen der Formel C_8H_{14} ebenfalls den höchsten Siedepunkt, die größte Dichte und den größten Brechungsindex besitzt. Der Unterschied gegenüber den Isomeren ist in diesem Fall noch erheblich stärker, offenbar weil der Körper zweimal Methyl in tertiärer Bindung enthält. Auch Wallach[1]) hat schon auf die sehr charakteristischen Eigenschaften dieses Körpers hingewiesen.

Bemerkenswerterweise kommt das *1-Methen-2-methylcyclohexen* (Nr. 11) ihm von den Isomeren hinsichtlich

[1]) Diese Annalen **396**, 280 (1913).

Digitized by Google

Dichte und Brechungsindex am nächsten, d. h. diejenige Substanz, in der gleichfalls die Substituenten mitsamt der Doppelbindung im Molekül möglichst zusammengedrängt sind.

Damit stimmt auch das Verhalten der beiden *Triderivate* Nr. 15 und 17 überein. Auch in diesen beiden Kohlenwasserstoffen liegen die Alkylgruppen und die Doppelbindung sehr nahe beisammen, und dementsprechend findet man auch bei diesen Körpern nach den bisher vorliegenden Beobachtungen Höchstwerte für Siedepunkt, Dichte und Brechungsindex.

Wandert die Doppelbindung von den Substituenten fort, oder entfernen sich diese voneinander, so sinken die Konstanten. Beispiele für das erste bieten besonders der Körper Nr. 6, für das zweite die Verbindungen Nr. 8—10, 12—13, 16, 18—19. In welcher Weise die eine oder die andere Konstante durch diesen oder jenen Faktor beeinflußt wird, läßt sich aus den vorliegenden Beobachtungen nicht mit Sicherheit entnehmen und würde sich vermutlich auch an einem reichhaltigeren und zuverlässigeren Material schwer feststellen lassen, da durch die denkbaren Umformungen des Moleküls vielfach entgegengesetzte Einflüsse hervorgerufen werden würden.

Bemerkenswert erscheint, daß der *Brechungsindex* bei allen untersuchten Cyclohexenen, mit Ausnahme der wenigen, die durch hohe Indizes ausgezeichnet sind, *fast konstant* ist. Auch die Verschiebung der Doppelbindung aus dem Ring in die semicyclische Lage ändert bei den *Bi-* und *Triderivaten* nichts an dieser Konstante, nur das einfache *Methencyclohexan* hat einen erhöhten Brechungsindex. Dagegen ist in den meisten Methenderivaten — vgl. Nr. 12, 13, 19 — die *Dichte* stark *verringert*, wenn nicht ein benachbarter Substituent — vgl. Nr. 11 — dem entgegenwirkt. Auch die *Siedepunkte* dieser Methenverbindungen sind durchweg niedrig im Verhältnis zu den meisten Isomeren mit endocyclischer Doppelbindung. Nur das *1,1-Dimethylcyclohexen-3* (Nr. 6)

Digitized by Google

siedet noch niedriger; ob dies charakteristisch ist für zweifach und dreifach alkylierte Cyclohexene, bei denen sich kein Alkyl an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom befindet, müßte erst durch weitere Beobachtungen festgestellt werden.

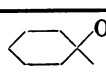
Aus der Tatsache, daß der Brechungsindex bei den Isomeren mit *endo-* und mit *semi*cyclischer Doppelbindung — ceteris paribus — ungefähr gleich groß ist, während die Dichte bei der letzteren Gruppe kleiner ist, ergibt sich die bekannte Erscheinung, daß alle hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe mit semicyclischer Doppelbindung deutliche *Exaltationen der spezifischen Refraktion* besitzen, wie auch ein Blick auf die Tabelle bestätigt. Gleichzeitig lehrt aber die Tabelle, daß, wie bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen, so auch bei den Cyclohexenen die Molrefraktion mit zunehmender Entfernung der Substituenten voneinander wächst. Diejenigen Bi- und Triderivate, in denen die Methylgruppen möglichst dicht beisammen stehen, zeigen keine Exaltationen der spezifischen Refraktion, oder weisen sogar leichte Depressionen auf (vgl. Nr. 6, 7, 15, 17). Umgekehrt besitzt das symmetrisch gebaute *1,3,5-Trimethylcyclohexen* (Nr. 18), in dem die Methyle möglichst verteilt sind, eine Exaltation des Brechungsvermögens, wie man sie sonst unter den einfach ungesättigten Verbindungen nur bei Substanzen mit einer semicyclischen Doppelbindung findet. Es könnte demnach fraglich erscheinen, ob sich bei mehrfach alkylierten Kohlenwasserstoffen die Körper mit endocyclischer Doppelbindung von den isomeren Methenderivaten optisch unterscheiden lassen. Dies ist jedoch trotzdem möglich, da auch bei den Methenverbindungen die Höhe der Exaltationen in der gleichen Weise von Zahl und Stellung der Substituenten abhängt, wie dies bei den gewöhnlichen Cyclohexenen der Fall ist. Man vergleiche zu diesem Zweck die $E\Sigma_D$-Werte der Körper Nr. 5, 11—13 und 19. Die Exaltationen des *1,3,5-Trimethylcyclohexens* (Nr. 18) und des *1-Methen-3,5-dimethyl-*

Digitized by Google

cyclohexens (Nr. 19) unterscheiden sich in ganz ähnlicher Weise wie die der *1,3- oder 1,4-Dimethylcyclohexene* (Nr. 8—10) von den entsprechenden *Methen-methylderivaten* (Nr. 12—13), oder wie die des *einfachsten Methenkörpers* (Nr. 5) von der der *isomeren Monomethylcyclohexene* (Nr. 2—4). Auch bei den *Orthoverbindungen* (Nr. 7 und 11) kehrt dasselbe Verhältnis wieder, so daß man nach den bisherigen Beobachtungen sagen kann, daß ganz allgemein jedem Methenderivat eine Exaltation des spezifischen Brechungsvermögens zukommt, die etwa um 0,3—0,4 höher ist als die der nächstverwandten Verbindung mit endocyclischer Doppelbindung.

Die *Moldispersion* hat auch bei diesen ungesättigten Kohlenwasserstoffen nur eine untergeordnete Bedeutung für die Zwecke der Konstitutionsermittellung. Sie kann zwar, wie bereits früher[1]) gefunden wurde, neben dem Brechungsvermögen zur Unterscheidung der Methenderivate von den Isomeren mit endocyclischer Doppelbindung dienen (vgl. Nr. 5 und Nr. 15), vermag aber sonstige Strukturunterschiede nicht anzuzeigen.

III. *Cyclohexanole.*

Nr.	Formel		Siedepunkt	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
1		$C_6H_{12}O$	160,9°	0,949	1,4659	−0,01	— [2])
			160,9	0,949	—	—	—
			67—68 (15″)	0,949	1,4668	+0,05	±0%
			161	0,951	1,4682	+0,05	−3
2		$C_7H_{14}O$	156—158°	0,924	1,4585	−0,08	— [3])
			56,5 (10″)	0,929	1,4608	−0,13	±0%

[1]) Auwers u. Ellinger, diese Annalen **387**, 202 (1912).

[2]) Zelinsky, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2800 (1901); de Forcrand, Zentralbl. **1912**, II, 117; Auwers u. Murawski, vgl. vorherg. Arbeit; Auwers, vgl. vorherg. Arbeit.

[3]) Zelinsky, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2880 (1901); Auwers u. Murawski, vgl. vorherg. Arbeit.

Digitized by Google

(Fortsetzung.)

Nr.	Formel	Siedepunkt	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_a$	
3		168—169°	0,920	—	—	—	[1]
		168—170	*0,919*	*1,4696*	*+0,66*	—	
		164,5—165,5	0,927	—	—	—	
		165—166	0,932	1,461	−0,21	—	
		167,4—167,6	0,928	1,4629	±0,00	+1%	
4		175—176°	0,912	1,4577	+0,24	—	[2]
		173—174	0,914	1,4580	+0,18	—	
		91,5–92,5 (35″)	0,914	1,4555	+0,04	—	
	$C_7H_{14}O$	175—176°	0,927	1,4672	+0,27	—	
		174—175	0,914	1,4557	+0,04		
		—	0,913	—	—	—	
		172,5	0,915	—	—	—	
		—	0,919	1,4593	+0,11	+3%	
		76—78 (14″)	0,923	1,4564	−0,15	+1	
5		—	0,919	1,4593	+0,09	—	[3]
		173—173,5°	0,917	1,4573	+0,05	—	
		—	0,918	1,4596	+0,09	+1%	
		74,7—75,2 (12″)	0,920	1,4571	−0,06	+1	
6		67—68° (16″)	0,901	1,4537	−0,02	—	[4]
		169	—	—	—	—	
	$C_8H_{16}O$	79—81 (21″)	0,905	1,4554	−0,02	+1%	
7		170°	—	—	—	—	[5]
		169—171	—	—	—	—	
		70—72 (12″)	0,909	1,4571	−0,05	+2%	

[1]) Zelinsky u. Generosow, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 731 (1896); Wallach, diese Annalen **329**, 375 (1903); Sabatier u. Mailhe, Zentralbl. **1905**, I, 742; Murat, ebenda **1909**, I, 851; Auwers, vgl. vorherg. Arbeit.

[2]) Wallach, diese Annalen **289**, 342 (1896); Zelinsky, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1534 (1897); Gutt, ebenda **40**, 2061 (1907); Knoevenagel, diese Annalen **289**, 142 (1896); **297**, 150 (1897); Haller u. March, Zentralbl. **1905**, II, 325; Sabatier u. Mailhe, ebenda **1905**, I, 742; Auwers u. Hinterseber, vgl. vorherg. Arbeit.

[3]) Sabatier u. Mailhe, Zentralbl. **1907**, I, 1096; Haller, ebenda **1914**, I, 29; Auwers u. Hinterseber, a. a. O.

[4]) Sabatier u. Mailhe, Zentralbl. **1905**, II, 483; Auwers u. Hinterseber, a. a. O.

[5]) Sabatier u. Mailhe, Zentralbl. **1905**, II, 483; Wallach, diese Annalen **396**, 266 (1913); Auwers u. Hinterseber, a. a. O.

Digitized by Google

(Fortsetzung.)

Nr.	Formel	Siedepunkt	$d_4^{t^0}$	$n_D^{t^0}$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
8	$C_8H_{16}O$	177—177,5°	0,923	1,4631	−0,17	−2 % [1]
		—	0,922	1,4644	−0,09	−1
		72,2 (13″)	0,923	1,4648	−0,07	—
9		99,5° (35″)	0,908	—	—	±0 % [2]
		78	0,908	—	—	—
		185	0,905	1,4549	−0,07	—
		73—74 (8″)	0,909	1,4587	±0,00	+1
		73—74 (8″)	0,909	1,4588	+0,04	+2
10		186°	0,923	1,4626	−0,21	+2 % [3]
		82,7–83,2 (12″)	0,926	1,4634	−0,24	±0
		78,5 (11,5″)	0,925	1,4639	−0,22	±0
11		176,5°	0,908	1,4562	−0,10	— [4]
12		178,5°	0,904	1,4532	−0,12	— [5]
13		174,5—175,5°	0,924	1,4628	−0,21	— [6]
14		189°	0,904	1,4562	+0,05	— [7]
15		187°	0,900	1,4541	+0,09	— [8]
		187—187,5	0,901	1,4556	+0,23	—
		187—187,5	*0,912*	1,4545	*−0,30*	—
		82—84 (11″)	0,899	1,4555	+0,17	+1 %
		186	0,898	1,4554	+0,20	+2
		79 (13″)	0,898	1,4553	+0,30	+4

[1]) Auwers u. Lange, diese Annalen **401**, 319 (1913); Meerwein, diese Annalen **405**, 144 (1914).

[2]) Perkin sen., Journ. chem. soc. **87**, 1493 (1905); Blanc, Bull. [4] **3**, 785 (1908); Zelinsky u. Lepeschkin, Zentralbl. **1913**, II, 2126; Auwers u. Lange, diese Annalen **401**, 325 (1913).

[3]) Auwers u. Lange, diese Annalen **401**, 314 (1913); **409**, 165 (1915).

Digitized by Google

(Fortsetzung.)

Nr.	Formel		Siedepunkt	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$	
16		$C_9H_{18}O$	181°	—	—	—	—	[1]
			181,6—182	0,889	1,4533	+0,08	+3	
			80,5—81 (18″)	0,885	1,4531	+0,20	+2	
			78—78,5 (16″)	0,886	1,4520	+0,11	−1	
			82—83 (19″)	0,885	1,4520	+0,16	+4	
17			196°	0,896	—	—	—	[2]
			202—204	0,897	1,4532	−0,19	—	
18			187—189°	0,894	1,4569	*+0,34*	—	[3]
			185—187	0,905	1,4616	+0,02	+ 9%	
19		$C_{10}H_{20}O$	195—197°	0,897	1,4537	−0,25	—	[4]
20			201,5—203°	0,901	1,4618	−0,01	+1%	[5]
			—	0,902	1,4617	−0,06	+1	
21		$C_{11}H_{22}O$	203°	0,892	1,4581	−0,15	—	[6]

Fortsetzung der Literatur zu nebenstehender Tabelle.

[4]) Sabatier u. Mailhe, Zentralbl. **1906**, I, 1248.

[5]) Sabatier u. Mailhe, Zentralbl. **1906**, I, 1249.

[6]) Haller, Zentralbl. **1913**, II, 1144.

[7]) Sabatier u. Mailhe, Zentralbl. **1906**, I, 1248.

[8]) Knoevenagel, diese Annalen **289**, 143 (1896); **297**, 182, 161 (1897); Auwers u. Hinterseber, a. a. O.; Auwers u. Treppmann, vgl. vorherg. Arbeit.

[1]) Wallach u. Schlubach, diese Annalen **396**, 284 (1913); Auwers u. Treppmann, a. a. O.

[2]) Knoevenagel, diese Annalen **297**, 195, 196 (1897).

[3]) Wallach, diese Annalen **329**, 87 (1903); Auwers u. Hessenland, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1814 (1908).

[4]) Haller, Zentralbl. **1913**, II, 41.

[5]) Auwers u. Lange, diese Annalen **409**, 178 (1915).

[6]) Haller, Zentralbl. **1914**, I, 29.

Digitized by Google

Daß es bei hydroaromatischen Alkoholen vielfach schwer ist, auch nur einigermaßen übereinstimmende Konstanten an verschiedenen Präparaten zu erhalten, wurde bereits in der vorhergehenden Arbeit gesagt. Es seien daher zunächst einige Bemerkungen zu den in die Tabelle aufgenommenen Werten ergänzend hinzugefügt.

Vom einfachsten *Cyclohexanol* betonen die Forscher übereinstimmend, daß es sehr begierig Wasser anzieht und schon durch kleine Beimengungen dauernd flüssig erhalten werden kann. Besonders sorgfältig gereinigt war das von de Forcrand untersuchte Präparat, das große Krystalle bildete und bei 22,45° schmolz. Mit Forcrands Angaben stimmen die Beobachtungen, die ich an einem gleichfalls besonders reinen Präparat vom Schmelzp. 23° machte, gut überein; ebenso die von Zelinsky an einer Probe, über deren Schmelzpunkt nichts angegeben ist. Man kann also die Konstanten dieses Körpers als hinreichend sicher festgestellt ansehen. Übrigens wurde in der vorhergehenden Arbeit gezeigt, daß auch ölige Präparate, abgesehen vom Schmelzpunkt, in ihren sonstigen Eigenschaften mitunter kaum von den reinsten Proben abweichen.

Hinsichtlich des *1-Methylcyclohexanols-1* (Nr. 2) sei auf das in der vorhergehenden Arbeit Gesagte verwiesen. Meine Beobachtungen stimmen leidlich mit denen von Zelinsky überein, doch finden sich in der Literatur auch erheblich abweichende Angaben, so daß eine Nachprüfung wünschenswert wäre.

Bei dem *1-Methylcyclohexanol-2* (Nr. 3) fällt vor allem der große Unterschied zwischen Wallachs und meinen Daten auf, während in der Regel unsere Beobachtungen gut übereinzustimmen pflegen. Da sich aus Wallachs Beobachtungen die hohe Exaltation $E\Sigma_D = +0{,}66$ berechnet, die für dieses Carbinol allen Erfahrungen zufolge unmöglich ist, so müssen in diesem Fall Wallachs Zahlen aus irgend einem Grund fehlerhaft sein. Wahr-

Digitized by Google

scheinlich war sein Präparat, das auf einem interessanten langen Wege aus dem 1-Methylcyclohexanon-3 gewonnen worden war und im wesentlichen nur zur Darstellung des isomeren 1-Methylcyclohexanons-2 dienen sollte, nicht völlig rein. Dagegen besaß das mir von der *Badischen Anilin- und Sodafabrik* zur Verfügung gestellte Präparat, das aus o-Kresol bereitet worden war, einen hohen Grad von Reinheit; und da auch Murat an einem auf gleiche Weise dargestellten Präparat ähnliche Werte erhielt, halte ich die von mir gefundenen Daten für genügend sicher.

Um so unklarer sind vorläufig die Verhältnisse beim *1-Methyl-cyclohexanol-3* (Nr. 4). Zwar stimmen die Angaben der verschiedenen Forscher über die Eigenschaften der *aktiven* Modifikation dieses Körpers — die drei ersten Beobachtungsreihen — befriedigend überein, aber über die inaktive Form schwanken sie sehr. Wie weit dies etwa mit Unterschieden zwischen der cis- und der trans-Modifikation zusammenhängt, oder wie weit die Art der Reinigung und besonders der Trocknung (vgl. die vorhergehende Arbeit) mit hineinspielt, läßt sich nicht entscheiden. In Ermangelung irgendwelcher Anhaltspunkte für die Beurteilung der verschiedenen Angaben sind in die folgende Tabelle die Mittelwerte aus allen Beobachtungen eingesetzt, die sich vermutlich nicht allzu weit von der Wahrheit entfernen werden.

Bei dem *1.4-Derivat* (Nr. 5) stimmen die Angaben der verschiedenen Beobachter besser zusammen, wenn auch die letzte, an einem scharf getrockneten Präparat erhaltene Beobachtungsreihe etwas aus dem Rahmen der übrigen herausfällt. Auch von dieser Substanz sind die Mittelwerte für die Tabelle verwendet worden.

Über das *1,3-Dimethyl-cyclohexanol-3* und das *1,4-Dimethylcyclohexanol-4* (Nr. 6 und 7) ist in der vorhergehenden Mitteilung bereits das Nötige gesagt worden.

Die Präparate der drei *gem.-Dimethylcyclohexanole* (Nr. 8

Digitized by Google

bis 10), die von Lange und mir untersucht wurden, dürften sämtlich rein gewesen sein.

Über die Reinheit der unter Nr. 11, 12 und 14 aufgeführten Körper läßt sich nichts aussagen, da sie bisher nur einmal untersucht worden sind und über die Beschaffenheit der Xylenolpräparate, aus denen sie durch katalytische Reduktion gewonnen wurden, von den Autoren nichts bemerkt wird.

Das *1,3-Dimethylcyclohexanol-2* (Nr. 13) von Haller enthielt vermutlich das isomere 1,1-Dimethylcyclohaxanol-2 beigemengt.[1])

Die verschiedenen Beobachtungen über das *sym. Dimethylcyclohexanol* (Nr. 15) stimmen befriedigend überein; nur eine der von Knoevenagel mitgeteilen Dichtebestimmungen fällt allein aus der ganzen Reihe heraus. Sie darf als irrig angesehen werden, da sich aus ihr für das betreffende Präparat ein gänzlich unwahrscheinlicher Wert für die Molrefraktion des Alkohols ergeben würde, und überdies Kontrollbestimmungen an Proben des Körpers, die auf dem gleichen Wege dargestellt worden waren, die Dichte wesentlich niedriger finden ließen.

Die Präparate des *1,3,5-Trimethylcyclohexanols-1* (Nr. 16) sind in der voraufgehenden Arbeit beschrieben worden; das vierte von ihnen, das aus krystallisiertem sym. Dimethylcyclohexanol bereitet wurde, kann als besonders rein gelten.

Von den für das *Dihydroisophorol* (Nr. 17) in die Tabelle aufgenommenen Beobachtungen bezieht sich die erste Reihe auf ein festes, bei 34,5° schmelzendes, die zweite auf ein flüssiges Präparat. Leider ist das erste, das durch seine Beschaffenheit größere Gewähr für Reinheit bot, optisch nicht untersucht worden.

Die Angaben von Wallach und von Hessenland und mir über das *Pulenol* (Nr. 18) weichen beträchtlich

---

[1]) Vgl. darüber Auwers und Krollpfeifer, Ber. d. d. chem. Ges. 48, 1227 (1915).

Digitized by Google

voneinander ab; beide Beobachtungsreihen erscheinen nicht ganz einwandfrei, so daß eine Nachprüfung erwünscht wäre.

Das *Tetramethylcyclohexanol* von Lange und mir (Nr. 20) machte den Eindruck eines einheitlichen Körpers. Aber auch gegen das *Tetra-* und *Pentamethylderivat* von Haller (Nr. 19 und 21) liegen geringere Bedenken vor, als gegen die von ihm dargestellten niedrigeren Homologen, da sie Endprodukte des von ihm angewandten Methylierungsprozesses darstellen und als solche vermutlich leichter rein erhalten werden konnten, als die minder hoch methylierten Verbindungen.

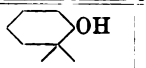
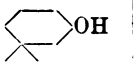
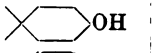
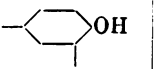
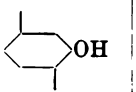
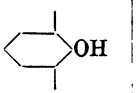
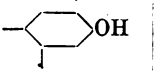
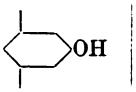
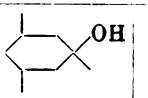
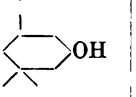
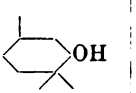
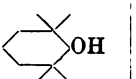
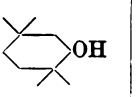
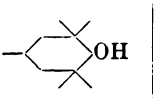
Wenn auch nach dem Gesagten unsere Kenntnis der Konstanten von manchen dieser Körper noch unsicher ist, so halten sich bei den meisten die gefundenen Abweichungen doch etwa in denselben Grenzen, wie sie für die Cyclohexene festgestellt wurden. Man kann daher die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Werte im allgemeinen für hinreichend zuverlässig ansehen, wenn auch im einzelnen noch gewisse Zweifel bleiben.

Cyclohexanole: Wahrscheinlichste Werte.

Nr.	Formel		Siedep.	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
1		$C_6H_{12}O$	161°	0,950	1,467	+0,05	−1 %
2		$C_7H_{14}O$	157°	0,927	1,460	−0,10	±0 %
3			168	0,928	1,463	±0,00	+1
4			174	0,917	1,458	+0,10	+2
5			173	0,919	1,458	+0,04	+1
6		$C_8H_{16}O$	169°	0,903	1,455	−0,02	+1 %
7			170	0,909	1,457	−0,05	+2

Digitized by Google

(Fortsetzung.)

Nr.	Formel		Siedep.	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
8			177	0,922	1,464	−0,09	−1
9			185	0,909	1,459	+0,02	+2
10			186	0,925	1,463	−0,22	+1
11			177	0,908	1,456	−0,10	—
12		$C_8H_{16}O$	179	0,904	1,453	−0,12	—
13			175	0,924	1,463	−0,21	—
14			189	0,904	1,456	+0,05	—
15			187	0,898	1,453	+0,21	+2
16			181°	0,886	1,453	+0,14	+2 %
17		$C_9H_{18}O$	200	0,897	1,453	−0,19	—
18			187	0,900	1,459	*+0,18*	+9
19		$C_{10}H_{20}O$	196°	0,897	1,454	−0,25	—
20			202	0,902	1,462	−0,03	+1 %
21		$C_{11}H_{22}O$	203°	0,892	1,458	−0,15	—

Digitized by Google

Zwischen den *Siedepunkten* der isomeren Alkohole und ihrem Bau besteht unverkennbar die Beziehung, daß diese Konstante *mit Annäherung der Methylgruppen an das Hydroxyl sinkt.* Am niedrigsten sieden in allen Gruppen die Verbindungen, in denen ein Methyl und das Hydroxyl an das gleiche Kohlenwasserstoffatom gebunden sind; dann folgen diejenigen, die am Nachbarkohlenstoffatom eine *gem.*-Dimethylgruppe besitzen, oder in denen beide benachbarte Kohlenstoffatome ein Methyl tragen. Befindet sich kein Methyl in Nachbarstellung, so liegen die Siedepunkte regelmäßig höher. Es mag dahingestellt bleiben, wie weit die in der Tabelle angegebenen Siedepunkte genau sind; die erwähnten Unterschiede sind so groß, daß das Bild dieser Gesetzmäßigkeit auch dann erhalten bleiben wird, wenn spätere Beobachtungen hier und da kleine Berichtigungen einzelner Siedepunkte ergeben sollten.

Weniger klar liegen die Verhältnisse hinsichtlich der *Dichte* und des *Brechungsindex.* Dies gilt besonders für die Verbindungen mit *drei* und mehr Methylgruppen, die daher außer Betracht bleiben mögen. Auch das *1,1-Dimethylcyclohexanol-4* (Nr. 10) sei fürs erste ausgeschaltet.

Vergleicht man die *Dichten* der übrigen Substanzen miteinander, so ergibt sich, daß ähnlich wie bei den Cyclohexenen die Annäherung von Methylgruppen an die charakteristische Stelle des Moleküls, die in diesem Fall durch das Hydroxyl gebildet wird, höhere Dichte verursacht. Das erkennt man ohne weiteres bei dem Vergleich der isomeren *Monomethyl*derivate (Nr. 2—5); unter den *Biderivaten* sind die Körper Nr. 8 und 13, das *1,1-* und das *1,3-Dimethylcyclohexanol-2*, gute Beispiele dafür. Auch die Tatsache, daß das *sym. Dimethylcyclohexanol* (Nr. 15) von allen bisher untersuchten Isomeren die geringste Dichte besitzt, stimmt gut zu den verschiedenen Gesetzmäßigkeiten, denn in ihm sind die beiden Methyle weder einander, noch dem Hydroxyl benachbart.

Auch die *Brechungsindices* der Mono- oder Di-ortho-

Digitized by Google

derivate sind deutlich höher als die der isomeren Verbindungen, wie ein Vergleich der oben genannten Körper lehrt.

Im schroffsten Gegensatz zu diesen Regelmäßigkeiten stehen jedoch die Eigenschaften des *1,1-Dimethylcyclohexanols-4*, denn obwohl in seinem Molekül beide Methylgruppen möglichst weit vom Hydroxyl entfernt stehen, sind doch Dichte und Brechungsindex bei ihm ebenso hoch, wie bei den Substanzen mit Nachbarstellung von Hydroxyl und Methyl. Die *gem.*-Gruppe kann nicht der Grund dieser auffallenden Erscheinung sein, denn das isomere *1,1-Dimethylcyclohexanol-3* (Nr. 9) hat normale Werte für beide Konstanten; auch widersprechen die Beobachtungen bei den Cyclohexenen, wo ein derartiger Einfluß des *gem.*-Dimethyls nicht hervorgetreten ist. Mangelhafte Reinheit der untersuchten Proben ist kaum anzunehmen, denn der Körper ist von Lange und mir mehrfach in größeren Mengen hergestellt worden und die nach den üblichen Methoden sorgfältig gereinigten Präparate stimmten bis auf kleine Unterschiede im Siedepunkt in ihren Eigenschaften so weit überein, wie man von derartigen Produkten verlangen kann. Eine Erklärung für die unerwarteten Eigenschaften dieses Alkohols kann daher vorläufig nicht gegeben werden.

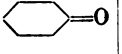
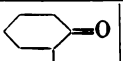
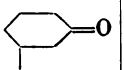
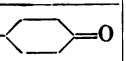
Bei der Durchsicht der *spektrochemischen* Werte der Tabelle fällt auf, daß die gefundene molekulare und spezifische Refraktion hinter der berechneten in der Regel etwas zurückbleibt. Das ist eine Erscheinung, die man auch bei anderen hydroaromatischen Carbinolen häufig findet, zum Teil sogar noch ausgeprägter. Worauf dies möglicherweise zurückzuführen ist, soll hier nicht erörtert werden, da es sich vorläufig nur um Vermutungen handelt. Im übrigen findet man bei den einfach und zweifach methylierten Alkoholen im allgemeinen den Satz bestätigt, daß die *Molrefraktion* mit der Zusammendrängung der Substituenten sinkt, bei möglichst gleichförmiger Verteilung dagegen ein Maximum erreicht,

Digitized by Google

doch bildet auch in dieser Beziehung das *1,1-Dimethyl-cyclohexanol-4* eine merkwürdige Ausnahme.

Die *Moldispersion* ist auch bei diesen Alkoholen keine irgendwie charakteristische Konstante.

IV. *Cyclohexanone.*

Nr.	Formel		Siedepunkt	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$	
1		$C_6H_{10}O$	155,4°	0,947	1,4499	+0,11	—	[1]
			155	0,947	1,4507	+0,15	—	
			46,5 (11″)	0,946	1,4510	+0,21	+2 %	
			154	0,947	1,4507	+0,18	±0	
			156,6—156,8	0,947	1,4505	+0,16	+1	
2			165°	0,922	1,4468	+0,15	—	[2]
			164—165	0,924	1,4493	+0,19	—	
			167	0,926	1,4481	+0,07	−1 %	
3			169°	0,914	1,4460	+0,33	—	[3]
			164	0,906	1,4417	+0,36	—	
			164	0,910	1,4431	+0,29	—	
			168—169	0,910	—	—	—	
		$C_7H_{12}O$	167—168	0,914	—	—	—	
			168—169	0,911	1,4436	+0,33	—	
			169—170°	*0,921*	*1,4414*	*−0,14*	—	
			169	0,916	—	—	—	
			168—169	0,916	1,4440	+0,16	—	
			60—60,2 (15″)	0,918	1,4454	+0,17	±0 %	
4			169—171°	0,912	1,4435	+0,18	—	[4]
			55,8-56,4 (11″)	0,915	1,4452	+0,23	+2 %	

[1]) Zelinsky, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2800 (1901); Wallach, diese Annalen **353**, 331 (1907); Auwers u. Murawski, vgl. vorherg. Arbeit; Auwers u. Lange, vgl. vorherg. Arbeit.

[2]) Wallach, diese Annalen **329**, 376 (1903); **346**, 251 (1906); Auwers u. Lange, a. a. O.

[3]) Wallach, diese Annalen **289**, 139 (1896); Tiemann u. Schmidt, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 23 (1897); Zelinsky, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1533 (1897); Barrowcliff, Journ. chem. soc. **91**, 879 (1907); Knoevenagel u. Tübben, diese Annalen **297**, 155 (1897); Sabatier u. Mailhe, Zentralbl. **1905**, I, 742; Nametkin, ebenda **1910**, II, 1377; Auwers u. Hinterseber, vgl. vorherg. Arbeit.

[4]) Wallach, diese Annalen **346**, 251 (1905); Auwers u. Hinterseber, a. a. O.

Digitized by Google

(Fortsetzung.)

Nr.	Formel		Siedepunkt	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$	
5		$C_8H_{14}O$	170,2—170,4°	0,913	1,4474	−0,01	—	[1]
			172,0—172,5	0,915	1,4486	+0,01	+1 %	
			,,	0,915	1,4492	+0,01	±0	
			,,	0,914	1,4476	−0,02	±0	
6			173—175°	—	—	—	—	[2]
			54 (8″)	0,906	1,4470	+0,20	+2 %	
7			72,4–73,4° (14″)	0,932	1,4556	−0,14	+1 %	[3]
			184	0,930	1,4544	−0,16	+1	
8			174,5°	0,912	1,4476	+0,02	—	[4]
			170—171	0,913	1,4508	+0,13	—	
			53,6–55,3 (10″)	0,914	1,4482	+0,01	−3 %	
9			176,5°	*0,909*	1,446	*−0,07*	—	[5]
			179—179,5	0,905	1,4469	+0,20	—	
			177,5—178	0,905	1,4458	+0,14	—	
10			172—174°	0,902	*1,4481*	+0,19	—	[6]
			176	—	—	—	—	
			172—174	0,897	1,4445	+0,36	—	
			178	0,901	1,4446	+0,22	—	

[1]) Meerwein u. Unkel, diese Annalen **376**, 160 (1910) Auwers u. Lange, diese Annalen **401**, 321 (1913).

[2]) Wallach, diese Annalen **339**, 111 (1905); Auwers u. Lange, diese Annalen **401**, 325 (1913).

[3]) Auwers u. Lange, diese Annalen **401**, 315 (1913).

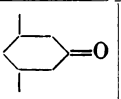
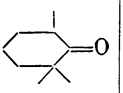
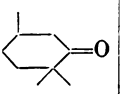
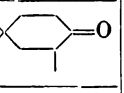
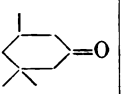
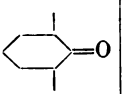
[4]) Wallach, diese Annalen **397**, 201 (1913); Haller, Zentralbl. **1913**, II, 1143; Auwers u. Krollpfeiffer, Ber. d. d. chem. Ges. **48**, 1231 (1915).

[5]) Sabatier u. Mailhe, Zentralbl. **1906**, I, 1248; Wallach, diese Annalen **395**, 84 (1912); Haller, Zentralbl. **1914**, I, 29.

[6]) Léser, Zentralbl. **1901**, I, 683; **1912**, II, 342; Sabatier u. Mailhe, Zentralbl. **1906**, I, 1249; Kötz, diese Annalen **357**, 202 (1907); Wallach, diese Annalen **397**, 192 (1913).

Digitized by Google

(Fortsetzung.)

Nr.	Formel		Siedepunkt	$d_4^{t^0}$	$n_D^{t^0}$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$	
11		$C_8H_{14}O$	181—182°	0,897	1,4437	+0,29	—	[1]
			181,5—182	0,893	1,4421	+0,33	—	
			70—72 (12″)	0,895	1,4431	+0,32	+5 %	
			179—180	0,898	1,4440	+0,28	+2	
			180	0,892	1,4425	+0,40	+3	
			180	0,891	1,4424	+0,40	+3	
			178—179	0,894	1,4422	+0,31	+3	
			180	0,892	1,4425	+0,39	+5	
12		$C_9H_{16}O$	178—179°	0,906	1,4508	+0,04	—	[2]
			178—179	0,903	1,4484	+0,01	—	
13			183°	0,890	1,4455	+0,22	—	[3]
			181	0,887	—	—	—	
14			191°	0,900	1,4541	+0,44	—	[4]
15			188,5—189,5°.	0,888	1,4433	+0,19	—	[5]
16			184—185°	0,899	1,4458	−0,02	—	[6]

[1]) Knoevenagel, diese Annalen **297**, 164 (1897); Wallach, diese Annalen **397**, 199 (1913); Auwers u. Hinterseber, a. a. O.; Auwers u. Treppmann, vgl. vorherg. Arbeit.

[2]) Masson, Zentralbl. **1912**, I, 1215; Haller, ebenda **1913**, II, 1143.

[3]) Wallach, diese Annalen **329**, 87 (1903); Auwers u. Hessenland, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1803 (1908).

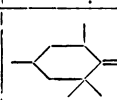
[4]) Wallach, diese Annalen **324**, 107 (1902).

[5]) Knoevenagel, diese Annalen **297**, 198 (1897).

[6]) Haller, Zentralbl. **1914**, I, 29.

Digitized by Google

(Fortsetzung.)

Nr.	Formel		Siedepunkt	d^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$	
17		$C_{10}H_{18}O$	185—186°	0,891	1,4461	−0,03	—	[1]
18			190—191°	0,883	1,4459	−0,02	—	[2]
19			190,4°	0,888	1,4459	+0,04	+3 %	[3]
20		$C_{11}H_{20}O$	202—203° 201—202	0,897 0,896	1,4541 1,4504	±0,00 −0,21	— —	[4]

Mit wenigen Ausnahmen weisen die Angaben über die Konstanten der einzelnen Ketone, soweit für sie mehrere Beobachtungsreihen vorliegen, genügende Übereinstimmung auf. Auch für die aus Raumersparnis weggelassenen Einzeldaten trifft dies in den allermeisten Fällen zu. Es lassen sich eben gesättigte cyklische Ketone bei der nötigen Sorgfalt im allgemeinen leichter völlig rein und einheitlich gewinnen, als die zugehörigen Alkohole oder ungesättigte hydroaromatische Kohlenwasserstoffe. Nur für das *1-Methylcyclohexanon-3* (Nr. 3), über das besonders viele Angaben vorliegen, gehen die Beobachtungen zum Teil recht auseinander; auch könnte es nach dem bisher gesammelten Material scheinen, als ob sich die *aktive* Modifikation — Beobachtungsreihe 1 bis 6 — in ihrer Dichte deutlich von der *inaktiven* Form unterscheide. Hier könnte erst eine genaue Vergleichung besonders gereinigter Proben verschiedener Herkunft

[1]) Haller, Zentralbl. **1913**, II, 41.
[2]) Haller, Zentralbl. **1914**, I, 29.
[3]) Auwers u. Lange, diese Annalen **409**, 179 (1915).
[4]) Haller, Zentralbl. **1913**, II, 41.

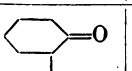
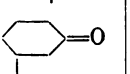
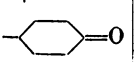
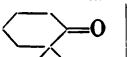
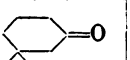
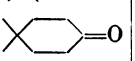
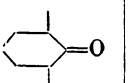
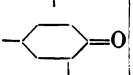
Digitized by Google

eine weitere Entscheidung bringen; in die folgende Tabelle sind vorläufig die Mittelwerte aus allen aufgeführten Beobachtungen eingesetzt worden.

Angaben über die Herkunft und Beschaffenheit einer Reihe der in die Tabelle aufgenommenen Präparate finden sich in der vorhergehenden Arbeit oder an den sonstigen aufgeführten Literaturstellen; bei anderen läßt sich über den Reinheitsgrad nichts sagen. Von den Hallerschen Präparaten dürfen wieder die in beiden Orthostellungen vollständig methylierten als vermutlich rein angesehen werden, während die Einheitlichkeit der übrigen mehr oder weniger zweifelhaft ist.

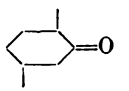
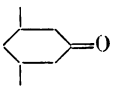
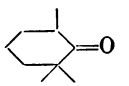
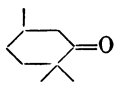
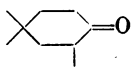
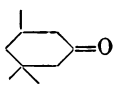
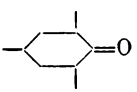
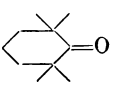
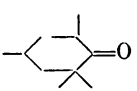
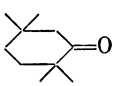
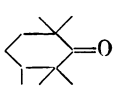
Die meisten der im folgenden zusammengestellten Werte werden völlig richtig sein oder nur wenig von der Wahrheit abweichen.

Cyclohexanone: Wahrscheinlichste Werte.

Nr.	Formel		Siedepunkt	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
1		$C_6H_{10}O$	155°	0,947	1,451	+0,18	+1%
2			165°	0,924	1,448	+0,14	−1%
3		$C_7H_{12}O$	168	0,914	1,444	+0,21	±0
4			170	0,914	1,444	+0,21	+2
5			171°	0,914	1,448	±0,00	±0%
6			174	0,906	1,447	+0,20	+2
7		$C_8H_{14}O$	184	0,931	1,455	−0,15	+1
8			174	0,913	1,448	+0,01	−3
9			178	0,905	1,446	+0,17	—

Digitized by Google

(Fortsetzung.)

Nr.	Formel		Siedepunkt	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
10		$C_8H_{14}O$	177	0,901	1,445	+0,22	—
11			180	0,893	1,442	+0,35	+4
12		$C_9H_{16}O$	178°	0,905	1,449	+0,03	—
13			182	0,889	1,446	+0,22	—
14			191	0,900	1,454	+0,44	—
15			189	0,888	1,443	+0,19	—
16			184	0,899	1,446	−0,02	—
17		$C_{10}H_{18}O$	185°	0,891	1,446	−0,03	—
18			190	0,883	1,446	−0,02	—
19			190	0,888	1,446	+0,04	+3%
20		$C_{11}H_{20}O$	202°	0,897	1,452	−0,10	—

Zwischen der Konstitution isomerer Ketone und ihren *Siedepunkten* ergibt sich aus der Zusammenstellung deutlich die gleiche Beziehung, wie sie oben für die

Digitized by Google

entsprechenden Alkohole festgestellt wurde: je näher das oder die Methyle dem Carbonyl stehen, um so niedriger sieden die Körper; je weiter sie entfernt sind, um so höher liegt der Siedepunkt. Die Unterschiede sind im allgemeinen nicht groß, aber man findet diese Regel durchgehend bestätigt, wie im einzelnen nicht weiter dargelegt zu werden braucht. Ob das Zusammenfallen der Siedepunkte einzelner Isomerer eine Folge des Entgegenwirkens verschiedener Einflüsse: Stellung der Methyle zueinander und zur Ketongruppe, ist, mag dahingestellt bleiben, denn bei manchen Substanzen sind die Siedepunkte noch nicht mit der nötigen Sicherheit bestimmt worden.

Nicht unerwähnt darf bleiben, daß die eben besprochene Gesetzmäßigkeit bereits von Wallach[1]) erkannt und auch bei Ketonen mit schwereren Substituenten festgestellt worden ist.

Auch die Tatsache, daß durch die Nachbarstellung von Methyl zu dem mit Sauerstoff verbundenen Kohlenstoff des Ringes die *Dichte* erhöht wird, kehrt bei den Ketonen wieder. Man vergleiche z. B. Körper Nr. 2 mit Nr. 3 und 4, oder 5 und 8 mit 6 und 9—11; auch bei den *Tri-* und *Tetraderivaten* ist dies noch erkennbar, wenn auch weniger deutlich. Sehr charakteristisch ist es auch, daß, gleichfalls wie bei den Carbinolen, unter allen Biderivaten dasjenige, in dem die Substituenten völlig symmetrisch verteilt sind (Nr. 11), die geringste Dichte besitzt.

Endlich tritt auch darin eine Analogie zwischen diesen Ketonen und den Alkoholen zutage, daß wiederum das Derivat mit *paraständigem gem.-Dimethyl* allein eine höchst auffallende Ausnahmestellung einnimmt, denn während man für das *1,1-Dimethylcyclohexanon-4* nach der allgemeinen Gesetzmäßigkeit eine mittlere Dichte erwarten sollte, besitzt es die höchste von allen Isomeren.

---

[1]) Diese Annalen **397**, 181 (1913).

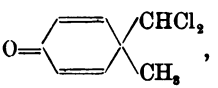
Digitized by Google

Auch sein *Brechungsindex* hebt sich deutlich aus der Reihe der übrigen hervor.

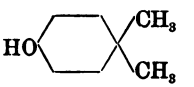
Diese bieten übrigens im allgemeinen ein sehr gleichförmiges Bild, denn wenn auch meist die Verbindungen mit größerer Dichte auch etwas höhere Brechungsindizes haben, so sind die Unterschiede im allgemeinen doch so gering, daß sie nur beim Vergleich sehr verschiedenartig gebauter Isomerer, wie beispielsweise der Körper Nr. 5 und 6 einerseits, 11 andererseits, stärker hervortreten.

Nimmt man hinzu, daß sich das *1,1-Dimethylcyclohexanon-4* auch durch einen hohen *Siedepunkt* auszeichnet, so sieht man, daß die Besonderheit seines Baus in allen üblichen Konstanten in sehr bemerkenswerter Weise zum Ausdruck kommt.

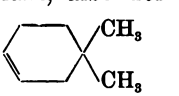
Natürlich hat das auffällige Verhalten dieser Verbindung die Frage nahe gelegt, ob ihre Konstitution wirklich der angenommenen Formel entspricht. Über die Struktur des Ausgangsmaterials, des Ketons



herrscht kein Zweifel.[1]) Daß bei der Entchlorung und katalytischen Hydrierung dieses Ketons ein anderer Alkohol als der Körper



entstehen solle, ist nicht anzunehmen. Außerdem ist die Konstitution dieses Carbinols dadurch zur Genüge bewiesen, daß es bei der Entziehung von Wasser einen Kohlenwasserstoff liefert, der sich glatt zu β,β-Dimethyladipinsäure oxydieren läßt, also der Formel



entspricht. Die Oxydation jenes Alkohols zum Keton endlich ist auch ein Vorgang, bei dem Umlagerungen

[1]) Vgl. besonders Auwers, diese **Annalen 352, 219 (1907).**

Digitized by Google

ausgeschlossen erscheinen; zudem beweist ja die Analogie der physikalischen Konstanten beider Körper, daß sie ähnlich gebaut sind. So liegt kein Grund vor, nach anderen Formeln für diese Verbindungen zu suchen.

Daß in der Tat die besonderen Eigenschaften dieser beiden Körper eine Folge ihrer Konstitution sind, wird auch durch die Konstanten des ähnlich gebauten *1,1,3-Trimethylcyclohexanons-4* (Nr. 14) wahrscheinlich gemacht. Die Struktur dieser Verbindung hat sein Entdecker Wallach[1]) durch oxydativen Abbau zur Isogeronsäure,

$$CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.CH_2.CH_2.CO_2H,$$

eindeutig bewiesen. Auch dieses Keton zeichnet sich aber vor seinen Isomeren durch hohen Siedepunkt, große Dichte und hohen Brechungsindex aus, wenn dies auch, gemäß den verwickelteren Verhältnissen bei den Trimethylderivaten, nicht so scharf zum Ausdruck kommt, wie bei der Dimethylverbindung.

Es hat somit den Anschein, als ob jene Ausnahme in ihrer Art eine Sonderregel darstelle. Allerdings bedarf dies noch näherer Prüfung; vor allem müssen auch die Konstanten des dreifach methylierten Ketons nochmals bestimmt werden, denn der Wert $E\Sigma_D = + 0{,}44$, der sich aus Wallachs Beobachtungen berechnet, ist so hoch, daß möglicherweise die Dichte oder der Brechungsindex der Substanz nicht ganz richtig gefunden worden ist. Das Zahlenmaterial der Tabelle würde vermuten lassen, daß die Dichte des Körpers in Wirklichkeit etwas höher ist. Natürlich ist eine derartige Voraussage zurzeit noch sehr unsicher; um so näher liegt es, sie experimentell zu prüfen.

Was das *Brechungsvermögen* der isomeren Ketone betrifft, so steigt es, wie bei den Cyclohexenen und den Cyclohexanolen, im allgemeinen mit zunehmender Verteilung der Substituenten, im Molekül. Deutlich läßt sich dies allerdings nach den bisher vorliegenden Beobach-

[1]) Diese Annalen **324**, 109 (1902).

Digitized by Google

tungen nur bei den *Dimethyl*derivaten erkennen, bei denen überhaupt sämtliche Beziehungen am klarsten hervortreten. Besonders sei auf den charakteristischen Unterschied zwischen den *reinen Orthoverbindungen* (Nr. 5 und 8) und dem *sym. Dimethylcyclohexanon* (Nr. 11) hingewiesen, das eine nicht unerhebliche Exaltation der spezifischen Refraktion besitzt. Andererseits kommt die Ausnahmestellung des Ketons mit *paraständigem Dimethyl* auch bei dieser Konstante sehr stark zur Geltung.

Über das *Zerstreuungsvermögen* ist wiederum nichts zu bemerken.

Allgemeine Ergebnisse.

Das im Vorstehenden gesammelte und besprochene Material ist in seiner Beschaffenheit recht ungleichartig und weist noch manche Lücken auf. Zwar darf ein großer Teil der in den Tabellen gegebenen Konstanten als vollkommen zuverlässig bezeichnet werden; ein anderer Teil ist aber nur wahrscheinlich richtig, und bei einem letzten Teil sind selbst Fehler, die über das für diese Untersuchung zulässige Maß hinausgehen, nicht ausgeschlossen. Auch fehlen in den Verzeichnissen manche Verbindungen, deren Konstanten zu kennen besonders erwünscht wäre, und über andere gehen die Angaben so weit auseinander, daß von genauen Werten bei ihnen noch nicht die Rede sein kann. Manche ursprünglich vorhandenen Lücken konnten ausgefüllt und manche Unsicherheiten beseitigt werden, doch ergaben sich dabei hier und dort wieder nachträgliche Zweifel über die Beschaffenheit der benutzten Materialien, da neue Fehlerquellen erkannt wurden und dadurch in einzelnen Fällen die Zuverlässigkeit der angewandten Reinigungsmethoden beeinträchtigt erschien.[1])

Auch in normalen Zeiten würde es schwer sein, in absehbarer Zeit zu einem völligen Abschluß zu gelangen,

[1]) Es ist beispielsweise fraglich, ob die von Poulenc Frères bezogenen Präparate nach der mit ihnen vorgenommenen Reinigung sämtlich den erforderlichen Reinheitsgrad besaßen.

Digitized by Google

da ein großer Teil der zu untersuchenden Stoffe nur auf langwierigen und kostspieligen Wegen zu gewinnen ist. Unter den jetzigen Verhältnissen läßt sich aber nicht einmal ermessen, wann die Weiterarbeit auch nur in beschränktem Maße wieder aufgenommen werden kann. So erschien es zweckmäßig, die bisher erzielten Ergebnisse trotz ihrer Unvollkommenheiten zu veröffentlichen und es späteren Arbeiten zu überlassen, die gefundenen Regelmäßigkeiten auf ihre allgemeine Gültigkeit noch weiter zu prüfen und wenn nötig abzuändern oder zu ergänzen. Es soll daher bei der folgenden Zusammenfassung von vereinzelten kleinen Abweichungen abgesehen werden, sofern sie belanglos erscheinen oder vermutlich auf Mängel des Materials oder der Beobachtung zurückzuführen sind.

Was zunächst die Beziehungen zwischen Konstitutionen und physikalischen Eigenschaften *isomerer* hydroaromatischer Verbindungen betrifft, so haben sich etwa folgende Gesetzmäßigkeiten ergeben:

1. Der *Siedepunkt* sinkt bei den gesättigten Alkoholen und Ketonen mit der Annäherung von Methyl an die Hydroxyl- oder Ketongruppe, steigt dagegen in den einfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit dem Herantreten von Methyl an die Doppelbindung. Diesen Haupteinflüssen gegenüber spielt die gegenseitige Stellung der Methylgruppen zueinander eine untergeordnete Rolle. Bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen sind nach den bisherigen Angaben bestimmte Siedepunktsregelmäßigkeiten nicht mit Sicherheit zu erkennen, doch mag dies an der Mangelhaftigkeit der Beobachtungen liegen.

2. Die *Dichte* steigt allgemein in allen vier Körperklassen mit dem Zusammenrücken der Methylgruppen im Molekül und mit deren Annäherung an eine Doppelbindung oder Hydroxyl- oder Carbonylgruppe. Wo beide Einflüsse zusammentreffen, findet man die höchsten Werte der Dichte; umgekehrt die niedrigsten, wo beide fehlen.

3. Die gleichen Beziehungen bestehen im großen

Digitized by Google

und ganzen auch zwischen Konstitution und *Brechungsindex*, doch sind sie nicht so scharf ausgeprägt, wie überhaupt die Indizes innerhalb der einzelnen Körpergruppen weniger voneinander abweichen als die Dichten.

4. Die *Molrefraktion* isomerer Körper aller vier Klassen ist um so größer, je weiter die Seitenketten voneinander und von den charakteristischen Stellen des Moleküls, d. h. der Doppelbindung oder dem sauerstoffhaltigen Bestandteil, entfernt sind. Daher besitzen die symmetrisch gebauten Verbindungen zum größten Teil ausgesprochene Exaltationen des spezifischen Brechungsvermögens, während die entgegengesetzt gebauten Isomeren entweder völlig normales Brechungsvermögen oder gar Depressionen aufweisen.

5. Die *Moldispersion* ist bei allen gesättigten und endocyklisch ungesättigten Verbindungen normal und daher bei den Isomeren innerhalb der Fehlergrenzen gleich.

6. In schroffem Gegensatz zu den gegebenen Regeln stehen die Eigenschaften des *1,1-Dimethylcyclohexanols-4* und des entsprechenden *Ketons*, denn beide Substanzen haben nicht nur — was der Regel entspricht — hohe Siedepunkte, sondern auch ganz auffallend große Dichte und großen Brechungsindex, während mittlere oder niedrige Werte zu erwarten wären. Ob allgemein Verbindungen mit einem paraständigen *gem.-Dialkyl* hinsichtlich ihrer physikalischen Konstanten eine derartige Sonderstellung einnehmen, bleibt noch zu untersuchen.

7. *Methenderivate* besitzen niedrigeren Siedepunkt und geringere Dichte als die Isomeren mit endocyklischer Doppelbindung, dagegen ungefähr gleichen Brechungsexponenten. Im übrigen gelten für sie dieselben Gesetzmäßigkeiten wie für die gewöhnlichen Cyclohexene. Sie können daher regelmäßig an der stärkeren Exaltation der spezifischen Refraktion erkannt werden; auch ihre Moldispersion wird voraussichtlich stets erhöht sein.

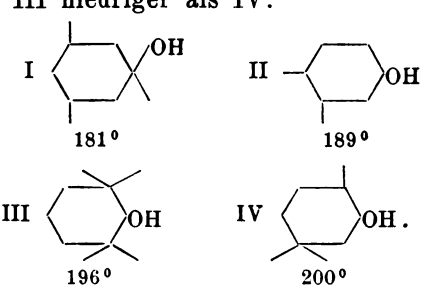
Bemerkt sei, daß die vorstehenden Regeln in erster Linie für *einfach* und *zweifach* methylierte Verbindungen

Digitized by Google

gelten. Für die höher substituierten Körper fehlt es zum Teil an genügend sicherem Beobachtungsmaterial; auch scheinen bei ihnen infolge der verwickelteren Verhältnisse und der dadurch bedingten verschiedenartigen Einflüsse die Unterschiede zwischen den einzelnen Isomeren etwas abgeschwächt zu sein. Doch treten auch bei ihnen die geschilderten Regelmäßigkeiten zutage, sobald man Isomere von ausgeprägt ungleichartigem Bau miteinander vergleicht.

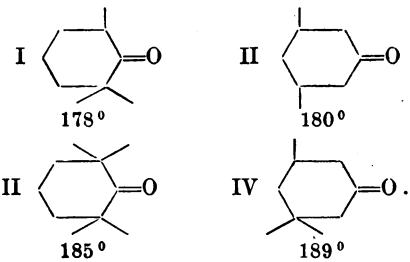
Die Beziehungen zwischen den Eigenschaften *homologer* Verbindungen werden natürlich gleichfalls durch die Ähnlichkeit oder Unähnlichkeit ihres Baus beeinflußt, zum Teil in gleicher Weise, wie dies bei den entsprechenden acyklischen Substanzen der Fall ist, zum Teil jedoch auch anders. Vergleiche nach dieser Richtung, sowie mit den aromatischen Körpern, werden zweckmäßig erst später anzustellen sein, wenn die bei den hydroaromatischen Substanzen vorhandenen Regelmäßigkeiten noch sicherer erkannt und begründet sind. Darum mögen vorläufig die folgenden kurzen Bemerkungen genügen.

1. Bei den *Cyclohexanen* und *Cyclohexenen* bewirkt der Eintritt von Methyl regelmäßig eine Erhöhung des *Siedepunktes*, wenn auch bei sehr ungleichartig gebauten Homologen die Siedepunkte fast zusammenfallen können und die Möglichkeit, daß unter Umständen das höhere Homologe niedriger siedet, nicht völlig ausgeschlossen erscheint. Bei den *Cyclohexanolen* und *Cyclohexanonen* kommt dies häufig vor. Beispielsweise siedet der Alkohol I niedriger als II, und III niedriger als IV:

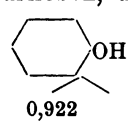


Digitized by Google

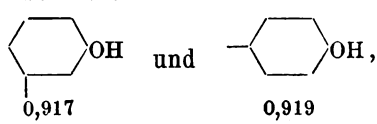
Dasselbe gilt für die Ketone I und II, oder III und IV:

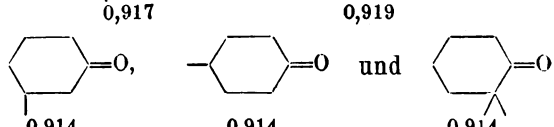


2. Daß die *Dichte* sauerstoffhaltiger Substanzen mit der Zahl der eingetretenen Methylgruppen in der Regel sinkt, ist ohne weiteres verständlich und findet sich auch bei den hydroaromatischen *Alkoholen* und *Ketonen* bestätigt. Jedoch können die Besonderheiten des molekularen Baus diese Regelmäßigkeit aufheben, denn

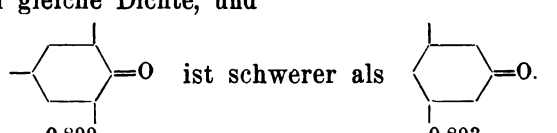


ist spezifisch schwerer als



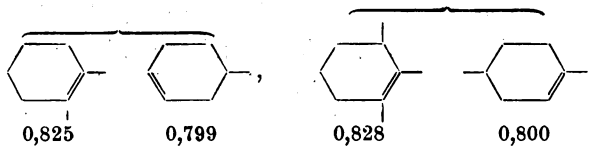


haben gleiche Dichte, und



Auch bei *Cyclohexenen* erniedrigen im allgemeinen Methylgruppen das spezifische Gewicht, wenn die zu vergleichenden Substanzen analog gebaut sind; dagegen findet man bei Homologen von unähnlicher Struktur nicht selten in ausgesprochenem Maße das Gegenteil, wie die Beispiele

Digitized by Google



beweisen.

Bei den *gesättigten Kohlenwasserstoffen* sind die Unterschiede in den Dichten der Homologen nur gering; Erniedrigung der Dichte durch Seitenketten scheint auch hier die Regel zu sein, doch wird dieser Einfluß leicht durch Nachbarstellung der Substituenten aufgehoben.

3. Hinsichtlich der *Brechungsindizes* homologer Körper lassen sich keine Regeln aufstellen; hier überwiegen die konstitutiven Einflüsse völlig.

Die Beziehungen, die zwischen den Konstanten *entsprechend gebauter Angehöriger der vier hier behandelten Körperklassen* bestehen, sind bereits mehr oder weniger bekannt. Kurz zusammengefaßt sind es folgende:

1. Die *Siedepunkte* gesättigter hydroaromatischer Kohlenwasserstoffe liegen niedriger als die der analogen Cyclohexene; dagegen sieden die wasserstoffreicheren Alkohole höher als die wasserstoffärmeren Ketone.

2. Derselbe Unterschied besteht hinsichtlich der *Dichte*: sie ist bei den Cyclohexenen größer als bei den Cyclohexanen, dagegen bei den Ketonen — mit einer Ausnahme — kleiner als bei den Alkoholen.

3. Die *Brechungsindizes* wachsen beim Übergang vom gesättigten zum ungesättigten Kohlenwasserstoff und nehmen ab bei der Umwandlung der Alkohole in die zugehörigen Ketone.

Die Zufuhr oder Wegnahme von Wasserstoff verändert somit alle drei Konstanten bei den sauerstofffreien Körpern in der entgegengesetzten Weise wie bei den sauerstoffhaltigen Verbindungen.

Die Untersuchungen, deren Ergebnisse im vorstehenden kurz wiedergegeben sind, hatten in erster Linie den Zweck, festzustellen, ob sich spektrochemische

Digitized by Google

und andere physikalische Konstanten auch zur Ermittelung von Konstitutionsunterschieden bei gesättigten und einfach ungesättigten hydroaromatischen Verbindungen verwerten lassen. Daß man sich dabei keinen allzu großen Erwartungen hingeben durfte, wurde bereits in der Einleitung angedeutet. In der Tat lassen sich die erzielten Ergebnisse nicht mit dem vergleichen, was die Spektrochemie auf den ihr besonders günstigen Gebieten leisten kann. Aber sie besitzen doch nicht lediglich theoretisches Interesse, sondern haben sehr wohl einen gewissen praktischen Wert, der sich voraussichtlich in Zukunft noch steigern lassen wird. Es hat sich gezeigt, daß gesetzmäßige Beziehungen zwischen der Struktur der hier behandelten Substanzen und ihren physikalischen Eigenschaften in größerer Zahl und in größerer Schärfe vorhanden sind, als man im allgemeinen bisher anzunehmen pflegte. Vor allem aber konnte festgestellt werden, daß die Unterschiede in den Konstanten isomerer Verbindungen aus diesen Körpergruppen in zahlreichen Fällen weit erheblicher sind als die Unsicherheit der Bestimmung dieser Konstanten.

Damit ist die Möglichkeit ihrer Verwendung für die Zwecke der Strukturbestimmung gegeben. Natürlich kann man nicht aus den Zahlenwerten allein die Konstitution einer Verbindung mit Sicherheit herauslesen, sondern selbst in günstigen Fällen, d. h. wenn charakteristisch hohe oder niedrige Werte gefunden wurden, wird die Wahl zwischen mehreren Symbolen offen bleiben, und in anderen Fällen wird man sich mit dem Schluß begnügen müssen, daß die Konstanten diese oder jene Formel ausschließen und andere wahrscheinlich machen. Hierbei werden Irrtümer um so leichter vermieden werden, je mehr Konstanten man von der fraglichen Substanz bestimmt, und je mehr verschiedene Präparate man von ihr untersucht. Kennt man Siedepunkt, Dichte, Brechungsindex und den daraus abgeleiteten Wert $E\Sigma_D$ einer Substanz zuverlässig, so kann man schon jetzt mit

Digitized by Google

Hilfe der in dieser Arbeit zusammengestellten Tabellen in vielen Fällen manches über die vermutliche Struktur der Verbindung aussagen, beispielsweise darüber, ob die in Frage kommenden Substituenten einander benachbart oder im Molekül verteilt sind, welche Stellung die Seitenketten zu einer vorhandenen Doppelbindung einnehmen und ähnliches mehr.

Dies genügt aber, um die physikalische Untersuchung auch auf dem Gebiet dieser hydroaromatischen Körper zu einem *wertvollen Hilfsmittel der chemischen Forschung* zu machen, und lediglich darum handelt es sich. Die gefundenen Konstanten können ebensowohl zur Bestätigung der aus chemischen Tatsachen gezogenen Schlüsse dienen, wie zu deren Nachprüfung und gegebenenfalls Berichtigung. Namentlich unerwartete Umlagerungen werden nicht selten zuerst bei einer genauen physikalischen Prüfung der Reaktionsprodukte erkannt werden, bevor noch chemische Gründe zu ihrer Annahme führen. Umgekehrt wird man auf Grund der sicher festgestellten Konstitution Fehler, die bei der Bestimmung der Konstanten untergelaufen sind, herausfinden und verbessern können. Will man den Nutzen der physikalischen Konstanten richtig einschätzen, so darf man nicht vergessen, daß unter Umständen selbst die scheinbar einfachsten chemischen Konstitutionsbeweise bei hydroaromatischen Verbindungen in Wirklichkeit auf große Schwierigkeiten stoßen und oft an Eindeutigkeit zu wünschen übrig lassen. Die Sicherheit der chemischen Beweisführung wird durch die Möglichkeit unerwarteter Reaktionen und der Entstehung von Gemischen beeinträchtigt, ihre Anwendung außerdem oft durch den Mangel an Material verhindert. Der Vorzug der physikalischen Untersuchung liegt vor allem darin, daß sie sich ohne einen Eingriff in das Molekül vollzieht und auch bei kleinen Mengen möglich ist; dafür ist aber ihre Leistungsfähigkeit im allgemeinen geringer und im wesentlichen auf die Kontrolle beschränkt. Wie schon bei

Digitized by Google

anderer Gelegenheit betont wurde, ist gerade auf dem Gebiet der hydroaromatischen Substanzen ein Zusammenwirken beider Untersuchungsmethoden unerläßlich, um nach Möglichkeit sichere Ergebnisse zu erzielen. Je mehr dies geschieht, um so mehr werden auch die feineren Beziehungen zwischen Konstitution und physikalischen Eigenschaften erkannt werden, und dadurch jene Konstanten für den Chemiker an praktischem Wert gewinnen.

Dazu ist es freilich nötig, daß die wichtigsten Konstanten neuer oder wenig untersuchter bekannter Verbindungen regelmäßig mit möglichster Sorgfalt bestimmt werden, damit an einem wachsenden Material zuverlässiger Daten jene Zusammenhänge sicherer erkannt werden können, als dies zurzeit möglich ist. Schon Wallach[1]) hat gelegentlich diese Forderung mit allem Nachdruck erhoben, und ich möchte sie hier ausdrücklich wiederholen, denn ein Blick in die Literatur lehrt, daß sie noch keineswegs allgemein erfüllt wird. Häufig sind unüberwindliche Schwierigkeiten daran schuld, nicht minder häufig aber ist es nur Mangel an Gewöhnung. Die Erforschung der Entstehungsbedingungen hydroaromatischer Verbindungen und ihrer Umwandlungen, namentlich auch der mannigfachen Umformungen ihrer verschiedenen Ringsysteme ineinander, bildet die eine große Aufgabe auf diesem Gebiet der Chemie, und sie wird im allgemeinen als die reizvollere erscheinen. Doch darf darüber die zweite, deren Ziel die Erkenntnis von den Beziehungen zwischen molekularem Bau und physikalischen Eigenschaften dieser Körper ist, nicht vernachlässigt werden, da auch sie theoretische wie praktische Bedeutung besitzt und die organische Chemie in ihrer Entwickelung zur exakten Wissenschaft zu fördern vermag.

[1]) Diese Annalen **397**, 181 (1913).

Digitized by Google

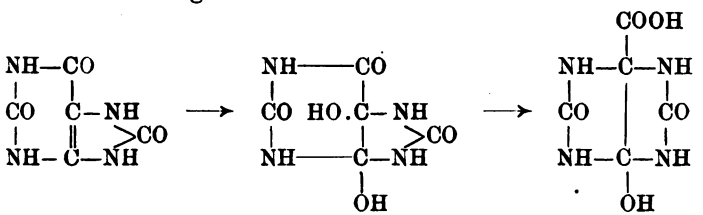
Mitteilungen aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Hannover; von Robert Behrend.

Über die Oxydation der Harnsäure in alkalischer Lösung, III;

von *Robert Behrend* und *Rudolf Zieger*.

(Eingelaufen am 14. Juni 1915.)

Die von E. Fischer festgestellte Entstehung desselben β-Methylallantoins aus 1- und 7-Methylharnsäure einerseits und desselben α-Methylallantoins aus 3- und 9-Methylharnsäure andererseits hat Behrend[1]) in Analogie zu dem in allen Stufen aufgeklärten Verlauf der Oxydation des Methyluracils in alkalischer Lösung[2]) durch die Annahme mehrerer Zwischenprodukte zu erklären versucht. Die Oxydation der Harnsäure sollte zunächst in folgender Weise verlaufen:



Glykoluriloxycarbonsäure

In der Glykoluriloxycarbonsäure sind die Stickstoffatome 1 und 7 der Harnsäure einerseits und 3 und 9 andererseits symmetrisch gebunden, so daß die Entstehung desselben Methylallantoins aus je zwei Methylharnsäuren durch Hydrolyse zwischen ihnen und dem Kohlenstoff 5 verständlich erscheint.

Von den angenommenen Zwischenprodukten konnte Behrend keines isolieren, wohl aber konnte er nachweisen, daß solche vorhanden sein müssen, da die alka-

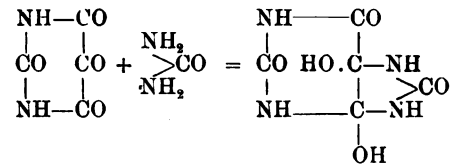
[1]) Diese Annalen **333**, 141 (1904).

[2]) Diese Annalen **343**, 151 (1905).

Digitized by Google

lische Lösung der Harnsäure nach der Oxydation keines der beiden Endprodukte, Allantoin und Uroxansäure, enthält.

Neuerdings ist es nun H. Biltz und seinen Schülern[1]) gelungen, durch Vereinigung von Alloxan und Harnstoff und deren Alkylderivaten die Harnsäureglykole zu gewinnen, Körper, welche die Zusammensetzung der von Behrend angenommenen ersten Zwischenprodukte bei der Oxydation der Harnsäure besitzen.



Das 7,9-Dimethylharnsäureglykol erwies sich als identisch mit der von E. Fischer durch Oxydation von 7,9-Dimethylharnsäure erhaltenen 7,9-Oxydimethylharnsäure und das Harnsäureglykohl selbst hat Biltz später auch durch Oxydation von Harnsäure in saurer Lösung dargestellt.[2])

Lag nun in dem Harnsäureglykol das gesuchte Zwischenprodukt vor, so mußte es bei der Behandlung mit Alkali und Ansäuern Allantoin, und beim Eindampfen mit stark überschüssigem Alkali uroxansaures Kali geben. Auf unsere Bitte hat uns Herr Professor Dr. Biltz bereitwilligst gestattet, das Verhalten des Harnsäureglykols gegen Alkali zu untersuchen, wofür wir ihm auch an dieser Stelle bestens danken.

Es ergab sich nun, daß das Harnsäureglykol selbst von ganz verdünnten Alkalien, von Ammoniak und sogar von Alkalicarbonaten schon in der Kälte unter Entwickelung von Ammoniak verändert wird. Selbst weniger als ein Äquivalent Alkali bewirkt diese Spaltung; die ursprünglich saure Lösung entwickelt allmählich Ammoniak und die Zersetzung geht dann schnell zu Ende.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1511 (1910); **45**, 1677 (1912).

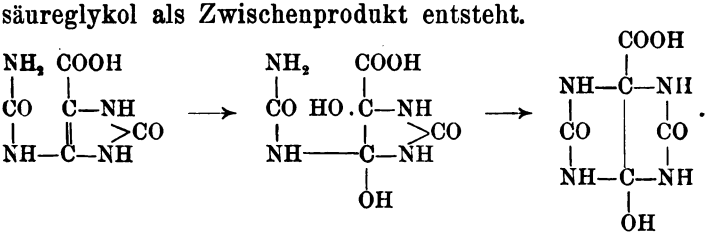
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 460 (1914).

Digitized by Google

Allantoin oder Uroxansäure entstehen dabei nicht, auch nicht, wenn man das Glykol in Kalilauge löst, in der man zuvor aus Formalin und Permanganat kolloidalen Braunstein erzeugt hat, an dessen katalytische Wirkung man denken könnte. Neben Ammoniak bilden sich vielmehr sirupförmige Produkte, aus denen keine krystallinischen Körper isoliert werden konnten. Murexidreaktion, welche das Harnsäureglykol sehr schön zeigt, geben diese Produkte nicht mehr. Offenbar wird also der Alloxanring des Glykols aufgespalten, und zwar wahrscheinlich zwischen dem Stickstoff 3 und den Kohlenstoffatomen 2 und 4 wie beim Kaffolidabbau der Harnsäureglykole und anderer Purinderivate.[1])

Wenn also das Harnsäureglykol die von Biltz angenommene Struktur besitzt, woran zu zweifeln kein Grund vorliegt, so kann es jedenfalls nicht das gesuchte Zwischenprodukt sein. Nun könnte sich ja der Körper im Entstehungszustande anders verhalten, auch sind zwei razemische Stereoisomere möglich oder es könnte verschiedene Isomere geben, welche verschiedenes chemisches Verhalten zeigen, wie die beiden Trioxydihydromethyluracile[2]), bei denen die Ursache der Isomerie noch ganz unaufgeklärt ist. Andeutungen für das Vorliegen solcher Isomerer wurden aber nicht aufgefunden.

Es wäre aber auch möglich, daß die Harnsäure bei der Oxydation zugleich an Stelle 1, 6 aufgespalten wird, oder daß sie von vornherein in der alkalischen Lösung an dieser Stelle aufgespalten ist, so daß gar kein Harnsäureglykol als Zwischenprodukt entsteht.

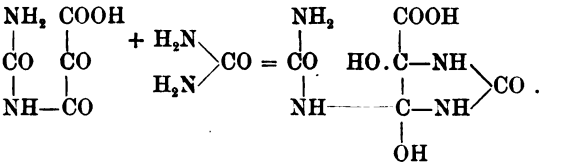


[1]) Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1589ff. (1910).

[2]) Behrend u. Osten, diese Annalen **343**, 133 (1905).

Digitized by Google

Für diese Annahme sprechen nun in der Tat verschiedene Beobachtungen. Zunächst wurde versucht, ob sich Alloxansäure in derselben Weise mit Harnstoff kondensieren läßt wie Alloxan. Man hätte dann anstatt Harnsäureglykol das gesuchte Zwischenprodukt erhalten müssen.



Die Reaktion scheint allerdings in diesem Sinne zu verlaufen, wenn man Alloxansäure mit überschüssigem Harnstoff und Essigsäureanhydrid erhitzt; es gelingt aber nicht, sie auf der gewünschten Stufe festzuhalten, sie geht vielmehr gleich bis zur Bildung von Allantoin weiter. Ein großer Teil der Alloxansäure wird dabei unter Kohlensäureabspaltung nach anderen Richtungen verändert, und es ist daher von vornherein nicht ausgeschlossen, daß das Allantoin nicht aus der Alloxansäure direkt, sondern etwa aus vorher gebildeter Allantursäure oder Mesoxalsäure entsteht. Nach Schlieper[1]) entsteht Allantursäure beim Kochen von Alloxansäure mit Wasser und nach Michael[2]) läßt sich Mesoxalsäure mit Harnstoff zu Allantoin kondensieren.

Daß die Reaktion aber nicht in diesem Sinne verläuft, ergibt sich daraus, daß man kein Allantoin erhält, wenn man Alloxansäure zunächst in siedendem Essigsäureanhydrid löst und dann erst Harnstoff zusetzt. Der noch mögliche Einwand, daß in diesem Falle vorher eintretende Acetylierung die Kondensation verhindern könnte, wird dadurch widerlegt, daß auch kein Allantoin entsteht, wenn man Alloxansäure mit Eisessig bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung kocht, den Eis-

[1]) Diese Annalen **56**, 5 (1844).

[2]) Amer. chem. Journ. **5**, 198 (1884).

Digitized by Google

essig verdunstet und den zurückbleibenden Sirup mit Harnstoff und Essigsäureanhydrid erhitzt.

Man konnte nun hoffen, die unter Kohlensäureabspaltung verlaufende direkte Bildung von Allantoin dadurch zu verhindern, daß man statt Alloxansäure deren Ester verwendete. Die von Schlieper vergeblich versuchte Esterifizierung der Alloxansäure ließ sich allerdings auf dem Wege über das Chlorid ermöglichen; leider schlugen aber die Versuche, den Methylester mit Harnstoff zu kondensieren, fehl.

Für die Annahme, daß die Harnsäure nur dann zu Allantoin oxydiert wird, wenn sie zuvor in dem oben angegebenen Sinne aufgespalten ist, sprechen ferner folgende Tatsachen.

Oxydiert man in wenig Wasser suspendiertes festes saures Kaliumurat mit der einem Atom Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpermanganat, so erhält man nur ganz geringe Mengen Allantoin, obgleich die Lösung alsbald alkalisch wird und nur sehr wenig Harnsäure unverändert bleibt. Löste man aber das saure Kaliumurat in der genügenden Menge Wasser und oxydierte unter sonst gleichen Umständen, so entstanden 58 Proz. der berechneten Menge an Allantoin, während Behrend und von Essen[1]) unter den günstigsten Bedingungen 74 Proz. erhielten. Bei der Oxydation von festem sauren harnsauren Kali unter Zusatz von 2 Mol. überschüssigem Kali wurden 72 Proz. der theoretischen Ausbeute an Allantoin gewonnen. Vermutlich wird unter diesen Umständen die Harnsäure gelöst und aufgespalten, bevor sie der Oxydation anheimfällt.

Wenngleich die hier erörterte Ansicht über den Verlauf der Oxydation der Harnsäure keineswegs als erwiesen betrachtet werden kann, so dürfte sie doch als Arbeitshypothese einige Beachtung verdienen.

Auf einige weitere bei der Oxydation der Harnsäure

---

[1]) Diese Annalen **333**, 159 (1904).

Digitized by Google

gemachte Beobachtungen, einige neue Abkömmlinge des Alloxans und der Alloxansäure, sowie eine bequeme Methode zur Darstellung des β-Methylallantoins, die im experimentellen Teil beschrieben wird, sei hier noch hingewiesen.

Harnsäureglykol.

Die ersten Versuche, Harnsäureglykol nach der Vorschrift von Biltz[1]) durch Eindunsten einer Lösung von Alloxan und Harnstoff neben Kalk oder an der Luft darzustellen, führten zu sehr schlechten Ergebnissen. Da Biltz angibt, daß Säure ferngehalten werden müsse und das verwendete Alloxan stets sauer gegen Congo reagierte, neutralisierten wir mit gutem Erfolge die Säure.

10,70 g Alloxantetrahydrat (50 Millimol) wurden in 50 ccm lauem Wasser gelöst, nach dem Erkalten meist vorhandenes Alloxantin abfiltriert und 4 g Harnstoff (ber. für 50 Millimol 3 g) zugesetzt. Die Lösung wurde in einer hohen Krystallisierschale mit etwa 25 Tropfen 10prozentiger Natriumcarbonatlösung gegen Congo neutralisiert und mit Harnsäureglykol geimpft. Im Verlauf einiger Tage schieden sich Krystalle aus, während die Lösung wieder sauer wurde. Die Krystalle wurden abfiltriert und die Lösung wieder neutralisiert. Nach einigen Tagen hatte sich eine weitere Krystallisation abgeschieden, die wiederum abfiltriert wurde, und so fort, bis nach vier bis sechsmaliger Wiederholung die Lösung nicht wieder sauer wurde und bei weiterem Eindunsten nur noch einen dicken Sirup hinterließ. Allantoin oder Uroxansäure gab dieser Sirup, in dem ja ein isomeres Harnsäureglykol hätte vorhanden sein können, bei geeigneter Behandlung mit Kalilauge nicht. An rohem Harnsäureglykol wurden 6,96 g oder 66 Proz. der berechneten Ausbeute gewonnen, nach Lösen in 5 Tln. heißem Wasser und schnellem Abkühlen 5,88 g, gleich

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1677 (1912).

Digitized by Google

56,73 Proz. der berechneten Ausbeute vom Zersetzungspunkt 161—162°. Bei anderen Versuchen betrug die Ausbeute 41, 43, 47 und 55 Proz. der berechneten. Auch die Zersetzungspunkte, die übrigens von der Art des Erhitzens abhängig sind, schwankten zwischen 159 und 168° unkorr. Von 150° an trat stets Rotfärbung auf. Das steht in Übereinstimmung mit der neueren Angabe von Biltz[1]), der am kurzen Thermometer 165—168° nach Rotfärbung bei 150° fand. Wenn das Neutralisieren der Lösung unterblieb, wurden stets ganz erheblich schlechtere Ausbeuten erhalten, noch geringere, wenn einige Tropfen Salzsäure zugesetzt wurden. Die neuesten Verfahren von Biltz[2]), welche ihm 75—85 Proz. der theoretischen Ausbeute gaben, wurden erst veröffentlicht, als unsere Versuche fast abgeschlossen waren.

Zu der von Biltz gegebenen Beschreibung des Harnsäureglykols sei ergänzend bemerkt, daß es die Murexidreaktion sehr schön zeigt und Kaliumpermanganat in der Kälte im Verlauf einer Stunde, weder in neutraler, noch in saurer oder alkalischer Lösung reduziert.

Versuche zur Auffindung eines isomeren Harnsäureglykols ergaben zunächst, daß das Halbhydrat beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid nur in das von Biltz durch Erhitzen mit Eisessig dargestellte Anhydrid übergeht. Die feingepulverte Substanz wurde etwa eine Minute mit Essigsäureanhydrid gekocht, wobei nur wenig in Lösung ging. Die mit Alkohol und Äther gedeckten Krystalle (80—90 Proz. des verwendeten Glykols) färbten sich oberhalb 160° rot und zersetzten sich bei 185—186°. Nach Biltz Rotfärbung bei 180°, Zersetzung bei 203 bis 205° (k. Th.).

0,3264 g gaben nach Kjeldahl 0,1096 NH_3 entspr. 27,61 Proz. Stickgas; ber. für $C_5H_6N_4O_5$ 27,73 Proz.

Beim Umkrystallisieren des Anhydrids aus der fünffachen Menge Wasser wurden 75 Proz. in Gestalt des

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 47, 459 (1914).

[2]) a. a. O.

Digitized by Google

Halbhydrats vom Zersetzungsp. 163—165° wiedergewonnen. Mit Kali gab das Anhydrid weder Allantoin noch Uroxansäure. Bei längerem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid löst sich das Glykol unter Bildung sirupförmiger Produkte.

Weiter wurde auf Grund der Beobachtung, daß α-Trioxydihydromethyluracil beim Erwärmen mit Wasser oder durch Alkali in β-Trioxydihydromethyluracil übergeht und daraus durch Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure wiedergebildet wird[1]), einerseits versucht, Harnsäureglykol in salzsaurer Lösung darzustellen, andererseits das fertige Glykol durch Krystallisation aus Salzsäure umzulagern. In beiden Fällen entstand jedoch nur alloxansaurer Harnstoff. Schließlich gelang die Darstellung eines Isomeren durch Zusammenbringen von Alloxan und Harnstoff in konzentrierter wäßriger Lösung. Der Körper erwies sich aber als eine salzartige Verbindung der Bestandteile.

Alloxansaurer Harnstoff aus Alloxan und Harnstoff.

8,56 g Alloxantetrahydrat (40 Millimol) wurden mit 24 ccm Wasser, 6,4 g Harnstoff (etwa 110 Millimol) und 10 ccm 36prozentiger Salzsäure (etwa 120 Millimol HCl) 4 Minuten bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Am nächsten Morgen wurde das stets als Nebenprodukt entstehende Alloxantin, 0,62 g, abgesaugt und die Lösung in einer flachen Schale verdunstet. Nach 6 Tagen wurden die ausgeschiedenen Krystalle scharf abgesaugt, mit 5 ccm 80prozentigem, dann mit etwas 95prozentigem Alkohol und Äther gedeckt. Das Filtrat gab beim Verdunsten noch zwei weitere Krystallisationen im Gewicht von 1,97 und 1,05 g, die mit entsprechend geringeren Mengen von Alkohol und Äther gedeckt wurden. Im ganzen wurden also 5,82 g alloxansaurer Harnstoff erhalten; die ersten Fraktionen waren fast rein, die letzte enthielt etwas Chlor und Parabansäure. Die Substanz

[1]) Behrend und Osten, diese Annalen **343**, 133 (1905).

Digitized by Google

ließ sich aus 50prozentigem Alkohol umkrystallisieren, aus der erkalteten Lösung wurden 4,12 g reiner alloxansaurer Harnstoff, entsprechend 46,7 Proz. der berechneten Ausbeute vom Zersetzungsp. 155—156° erhalten. Aus der beim Umkrystallisieren abfallenden Lauge ließen sich durch Fällen der neutralisierten Lösung mit Chlorcalcium noch 0,99 g neutrales alloxansaures Calcium gewinnen. Bei anderen Versuchen wurden im Mittel etwa 60 Proz. an rohem und gegen 50 Proz. an reinem alloxansauren Harnstoff erhalten. Die Mengen des Harnstoffs und der Salzsäure ließen sich ohne Beeinträchtigung der Ausbeuten auf die Hälfte der angegebenen herabsetzen. Aus 2,14 g Alloxantetrahydrat, 6 ccm Wasser, 1,3 ccm 36prozentiger Salzsäure und 0,8 g Harnstoff wurden 1,55 g roher und 0,94 g reiner alloxansaurer Harnstoff gewonnen, entsprechend 70 und 43 Proz. der berechneten Ausbeuten.

Der alloxansaure Harnstoff löst sich ziemlich reichlich schon in kaltem Wasser, leichter in heißem, aus dem er in schönen vierseitigen, fast rechtwinklig abgeschnittenen Prismen krystallisiert. Auch aus 10prozentiger Salzsäure läßt er sich unverändert umkrystallisieren. In Alkohol ist er schwer löslich; zum Umkrystallisieren eignet sich 50prozentiger, vom dem in der Hitze etwa 17,5 ccm zur Lösung von 10 g nötig sind. Beim Erkalten scheiden sich etwa 80 Proz. wieder aus. Der Körper sintert von 140° an und zersetzt sich meist bei 155—156° unter starkem Aufschäumen ohne Rotfärbung. Durch geringe Mengen von Verunreinigungen wird der Zersetzungspunkt leicht um einige Grade herabgedrückt, als höchster wurde 158° beobachtet.

Bei längerem Erhitzen findet bereits bei 102° langsame Zersetzung statt, viel schneller und unter ziemlich lebhafter Gasentwickelung, wenn Harnstoff, etwa $1^1/_2$ Mol. zugesetzt wurde. Allantoin konnte aus der dunkelroten amorphen, in Wasser leicht löslichen Masse durch Behandlung mit Kali nicht gewonnen werden.

Digitized by Google

I. 0,1730 g gaben 0,1753 CO_2 und 0,0573 H_2O.
II. 0,1664 g „ 0,1687 CO_2 „ 0,0563 H_2O.
III. 0,1868 g „ 0.0566 NH_3 nach Kjeldahl.
IV. 0,1961 g „ 0,0604 NH_3 „ „

	Ber. für $C_5H_8N_4O_6$	Gef. I	II	III	IV
C	27,27	27,63	27,65	—	—
H	3,66	3,71	3,79	—	—
N	25,45	—	—	24,92	25,33

Als alloxansaurer Harnstoff wurde der bisher noch nicht beschriebene Körper dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung mit konzentrierter Salpetersäure Harnstoffnitrat und mit Kalksalzen je nach den Versuchsbedingungen saures oder neutrales alloxansaures Calcium lieferte.

Das *saure Kalksalz* erhält man, indem man den alloxansauren Harnstoff in etwas mehr als der einem Äquivalent entsprechenden Menge warmer 10prozentiger Chlorcalciumlösung löst und die äquivalente Menge 20prozentiger Natriumacetatlösung zusetzt. Alsbald krystallisieren lanzettförmige Nadeln oder schief abgeschnittene Prismen. Das Salz enthält 6 Mol. Wasser, nach Schlieper[1]) gibt es über Schwefelsäure alles Wasser ab, nach Staedeler[2]) nur eine Molekel. Die Analyse bestätigte Staedelers Angabe.

I. 0,2841 g verloren über Schwefelsäure 0,0110 und bei 102° weitere 0,0548 g H_2O und gaben 0,0341 CaO.
II. 0,1452 g verloren bei 110° 0,0323 g H_2O und gaben 0,0179 CaO.

	Ber. für $Ca(C_4H_3N_2O_5)_2 . 6H_2O$	Gef. I	II
1 H_2O	3,87	3,87	—
6 H_2O	23,15	24,14	22,25
Ca	8,60	8,58	8,62

Neutrales alloxansaures Calcium fällt als krystallinisches Pulver, das aus kurzen schiefen rhomboederförmigen Prismen besteht, wenn man die Lösung von

[1]) Diese Annalen **55**, 277 (1845).
[2]) Diese Annalen **97**, 121 (1855).

Digitized by Google

alloxansaurem Harnstoff in 10prozentiger Chlorcalciumlösung mit Ammoniak bis zum eben bemerkbaren Geruch versetzt. Es ist in Wasser wenig löslich.

I. 0,3995 g verloren bei 130—140° 0,1102 H_2O und gaben 0,0769 CaO.

II. 0,2045 g verloren bei 130—140° 0,0554 H_2O und gaben 0,0405 CaO.

	Ber. für $CaC_4H_2N_2O_5.5H_2O$	Gef. I	II
$4^1/_2 H_2O$	28,13	27,58	27,09
Ca	13,91	13,76	14,13

Für 5 Mol. Wasser würden sich 31,26 Proz., für 4 Mol. 25,01 Proz. berechnen, für einen Gesamtgehalt von $4^1/_2$ Mol. Wasser 14,35 Proz. Ca. Das Salz enthält also, wie auch Schlieper[1]) fand, 5 Mol. Wasser, von denen aber bei 130—140° nur $4^1/_2$ Mol. entweichen. Die Formel ist also wohl zu verdoppeln $Ca_2C_8H_6N_4O_{11}.9H_2O$ und vielleicht folgendermaßen zu schreiben:

$$NH_2.CO{-}N{=}\underset{\displaystyle OCaOH}{\overset{\displaystyle |}{C}}{-}CO{-}COO.Ca.OCO{-}CO{-}CO{-}NH.CO.NH_2.9H_2O.$$

Die Aufspaltung des Alloxans zu Alloxansäure in saurer Lösung verdient einiges Interesse, da sie bisher nur mit Hilfe von Basen durchgeführt ist.

Alloxansaurer Harnstoff aus Harnsäureglykol. 0,63 g feingepulvertes Glykol wurden mit 5 ccm 35prozentiger Salzsäure auf höchstens 50° erwärmt. Bei andauerndem Umrühren ging alles in Lösung. Die Lösung hinterließ beim Eindunsten auf dem Uhrglase eine vollständig harte Krystallmasse, die ohne weitere Reinigung sich bei 154° ohne Rotfärbung zersetzte. Die Mischung mit alloxansaurem Harnstoff (Zersetzungsp. 156°) zeigte denselben Zersetzungspunkt. Aus einer Lösung von 0,62 g in 1 ccm heißem Wasser krystallisierten 0,46 g in derben vierseitigen Prismen vom Zersetzungsp. 157—158° aus. Die wäßrige Lösung gab mit Salpetersäure Harnstoffnitrat und mit Chlorcalcium je nach den Versuchsbedingungen

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

die Krystalle von saurem oder neutralem alloxansauren Calcium.

Man könnte hier annehmen, daß das Glykol zunächst in Alloxan und Harnstoff zerfällt, die dann, wie oben beschrieben, bei der Behandlung mit Salzsäure alloxansauren Harnstoff geben. Der Versuch zeigte jedoch, daß unter den eingehaltenen Bedingungen eine Aufspaltung des Alloxans nicht oder doch nur in äußerst geringem Maße stattfindet; die Alloxansäure muß also durch direkte Aufspaltung des Glykols entstehen. Diese Tatsache spricht nicht für die von Biltz geäußerte Annahme, daß das Harnsäureglykol als Zwischenprodukt bei der Oxydation der Harnsäure in saurer Lösung auftritt.

0,642 g Alloxantetrahydrat und 0,18 g Harnstoff (je 30 Millimol) wurden in 5 ccm lauwarmer 36prozentiger Salzsäure gelöst. Beim Verdunsten schieden sich fast nur derbe Krystalle von der Form des Alloxans, nur ganz zuletzt sehr wenig nadlige Krystalle aus. Die derben Krystalle färbten die Haut rot, gaben die Murexidreaktion und mit Schwefelwasserstoff Alloxantin.

Harnstoffalloxan.

2,14 g (10 Millimol) Alloxantetrahydrat werden in 6 ccm lauem Wasser gelöst. Nach dem Erkalten wird die Lösung von etwa vorhandenem Alloxantin befreit und unter gutem Umrühren mit 1,5 g Harnstoff (25 Millimol) versetzt. Es scheidet sich sofort ein weißer krystallinischer Niederschlag ab. Wenn aller Harnstoff gelöst ist, kühlt man eine halbe Stunde mit Eis, saugt scharf ab und deckt mit 95prozentigem Alkohol und Äther. Die Ausbeute beträgt 75—90 Proz. der berechneten. Die zuerst erhaltenen Präparate färbten sich bei 105° rot und zersetzten sich bei 117° unter Aufschäumen, die später erhaltenen zersetzten sich bei 133—134° nach Rotfärbung von 120° an. Da beide sonst dasselbe Verhalten zeigten, lag vielleicht Polymorphismus vor, doch kann die Erniedrigung des Zersetzungspunktes auch wohl durch Verunreinigungen bedingt gewesen sein. Zu

Digitized by Google

den Analysen I—V wurde ein Präparat vom Zersetzungsp. 117°, zu VI—VIII ein solcher vom Zersetzungsp. 134° verwendet.

I. 0,2111 g gaben 0,2139 CO_2 und 0,0721 H_2O.
II. 0,1742 g „ 0,1766 CO_2 „ 0,0629 H_2O.
III. 0,2186 g „ 0,2200 CO_2 „ 0,0750 H_2O.
IV. 0,8689 g „ 0,2708 NH_3 nach Kjedahl.
V. 0,4029 g „ 0,1248 NH_3 „ „
VI. 0,2144 g „ 0,0641 NH_3 „ „
VII. 0,1690 g „ 0,0511 NH_3 „ „
VIII. 0,1974 g „ 0,0616 NH_3 „ „

	Ber. für	Gef.						
$C_5H_8N_4O_6$	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
C 27,20	27,63	27,65	27,45	—	—	—	—	—
H 3,66	3,82	4,04	3,84	—	—	—	—	—
N 25,46	—	—	—	25,64	25,49	24,59	24,87	25,66

Der Körper besitzt also die Zusammensetzung des Alloxanmonohydrats plus eine Molekel Harnstoff, und zwar handelt es sich um eine lockere salzartige Verbindung. In Wasser ist er sehr leicht löslich, vom Umkrystallisieren wurde abgesehen, da zu befürchten war, daß sich dabei Harnsäureglykol bildete. Die wäßrige Lösung gibt mit Salpetersäure Harnstoffnitrat; sie rötet die Haut und erteilt ihr den bekannten Geruch, beim Eindampfen mit Brom gibt sie Murexid, mit Schwefelwasserstoff Alloxantin, kenntlich durch die Schwerlöslichkeit der kompakten Kryställchen und die Barytreaktion. Beim Erhitzen auf 95—100° verliert die Substanz unter intensiver Rotfärbung 6,36—6,61 Proz. an Gewicht, ohne ganz gewichtskonstant zu werden (ber. für 1 Mol. H_2O 8,18 Proz.), dabei bildet sich etwas Harnsäureglykol. Bei höherer Temperatur sintert sie zusammen und bläht sich stark auf. 0,4767 g verloren bei 95° 0,0315 g, entspr. 6,61 Proz. Aus der intensiv roten Lösung des Rückstandes in 2,5 ccm Wasser schieden sich 0,13 g farblose prismatische Krystalle von der Form des Harnsäureglykols aus. Die Krystalle waren schwerlöslich in Wasser, färbten sich von 140° an rot und zersetzten sich bei 159°, im Ge-

Digitized by Google

misch mit Harnsäureglykol vom Zersetzungsp. 161—162° bei derselben Temperatur. Sie gaben starke Murexidreaktion und entwickelten mit Sodalösung in der Kälte Ammoniak.

Auch beim Kochen des Harnstoffalloxans mit Eisessig entsteht etwas Harnsäureglykol. 0,37 g wurden in der zehnfachen Menge siedenden Eisessigs gelöst. Beim Verdunsten schieden sich allmählich 0,18 g schwerlöslicher Krystalle aus, welche die eben beschriebenen Eigenschaften des Glykols zeigten. Beim Umkrystallisieren des Restes aus Wasser wurden 0,05 g in der Krystallform des Glykols wiedergewonnen. Zersetzungsp. 160 bis 161° nach Rotfärbung von 150° an.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid bildet sich ein Anhydrid des Harnstoffalloxans, also ein Isomeres des wasserfreien Harnsäureglykols.

Man trägt 1 g der Substanz in 5 g frisch destilliertes Essigsäureanhydrid ein und erhitzt unter fortwährendem Rühren. Nahe beim Siedepunkt tritt heftiges Aufschäumen ein und die farblose Substanz verwandelt sich in ein gelbes Krystallpulver. Man nimmt dann sofort vom Feuer und läßt einen Tag im Exsiccator stehen. Beim Erhitzen setzt sich nämlich stets etwas Harnstoffalloxan unter Rotfärbung am Boden fest, beim Stehen verschwindet diese Erscheinung wieder. Man saugt nun ab und deckt mit Äther. Die Krystalle bestehen aus mikroskopischen Nädelchen, die parallel zur Längsrichtung auslöschen. Sie färben sich bei 170° rot und zersetzen sich meist bei 185—186°; doch ist der Zersetzungspunkt etwas von der Art des Erhitzens abhängig.

I. 0,1837 g gaben 0,2007 CO_2 und 0,0522 H_2O.
II. 0,1526 g „ 0,1682 CO_2 „ 0,0429 H_2O.
III. 0,1509 g „ 0,0507 NH_3 nach Kjeldahl.
IV. 0,1908 g „ 0,0644 NH_3 „ „

	Ber. für $C_5H_6N_4O_5$	Gef. I	II	III	IV
C	29,70	29,80	30,06	—	—
H	2,99	3,18	3,15	—	—
N	27,72	—	—	27,63	27,78

Digitized by Google

Von dem wasserfreien Harnsäureglykol, welches dieselbe Zusammensetzung und einen naheliegenden Zersetzungspunkt besitzt, unterscheidet sich der Körper durch seine Leichtlöslichkeit in kaltem Wasser und die Reaktionen des Alloxans und des Harnstoffs, welche die Lösung genau wie die des Hydrats zeigt. Als Verunreinigung scheint übrigens stets eine geringe Menge des Glykols, die natürlich durch die Analyse nicht erkannt werden kann, vorhanden zu sein. Denn der Körper gibt mit Sodalösung Geruch nach Ammoniak, eine Reaktion, welche von den in Betracht kommenden Verbindungen nur das Harnsäureglykol zeigt. Auch scheiden sich aus der wäßrigen Lösung geringe Mengen eines Körpers aus, der dem Glykol sehr ähnlich ist, allerdings im Gemisch damit eine kleine Erniedrigung des Zersetzungspunktes gibt.

0,5 g, in 2 ccm Wasser gelöst, gaben nach 2 Tagen 0,05 g Krystalle vom Zersetzungsp. 164—165°. Die Mischung mit Harnsäureglykol vom Zersetzungsp. 168° zersetzte sich bei 161—162°. Zum Vergleich wurden 0,40 g Harnsäureglykolanhydrid aus 2 ccm siedendem Wasser umkrystallisiert. Erhalten wurden 0,30 g Halbhydrat vom Zersetzungsp. 164—165°.

Bei geeigneter Behandlung mit Kalilauge geben weder das Harnstoffalloxan, noch die beim Erhitzen daraus entstehenden Produkte, noch das Anhydrid Allantoin oder Uroxansäure.

Allantoin aus Alloxansäure.

Zur Überführung der Alloxansäure in Allantoin braucht man nicht von der reinen Säure auszugehen, man kann vielmehr den viel leichter zugänglichen alloxansauren Harnstoff verwenden. Doch soll hier die Darstellung aller in Betracht kommenden Abkömmlinge der Alloxansäure sowie des noch nicht beschriebenen Kaliumalloxans im Zusammenhang gegeben werden.

Kaliumalloxan.

2,14 g Alloxantetrahydrat werden in 5 ccm lauem Wasser gelöst, nach dem Erkalten etwa vorhandenes

Digitized by Google

Alloxantin abfiltriert und zum Filtrat langsam unter Eiskühlung 0,74 ccm 50 prozentiger Kalilauge gesetzt. Die Flüssigkeit färbt sich vorübergehend gelb, dann intensiv rot und beim Reiben scheidet sich alsbald ein schweres Krystallpulver ab. Nach 10 Minuten saugt man die durch etwas Murexid hellrot gefärbten Krystalle ab, deckt mit wenig Wasser und dann mit Alkohol und Äther. Die Ausbeute beträgt etwa 1,4 g oder 70 Proz. der berechneten. Läßt man den Niederschlag in der Lösung einige Stunden stehen oder erwärmt, so löst er sich unter Verseifung zu alloxansaurem Kali auf. Die lufttrockne Substanz verliert weder im Vakuum über Chlorcalcium, noch bei 102° an Gewicht, sie färbt sich bei etwa 230° gelb und zersetzt sich bei etwa 235° unter starkem Aufschäumen. Die Analyse zeigte, daß ein Kaliumsalz des Alloxanmonohydrats vorlag.

I. 0,2312 g gaben 0,2077 CO_2 und 0,0323 H_2O.
II. 0,2041 g „ 0,0345 NH_3 nach Kjeldahl
III. 0,5084 g „ 0,2155 K_2SO_4.
IV. 0,1160 g „ 0,0495 K_2SO_4.
V. 0,2340 g „ 0,0995 K_2SO_4.

	Ber. für	Gef.				
	$C_4H_3N_2O_5K$	I	II	III	IV	V
C	24,23	24,50	—	—	—	—
H	1,52	1,56	—	—	—	—
N	14,13	—	13,96	—	—	—
K	19,74	—	—	19,02	19,15	19,08

Da die beiden ersten Kaliumbestimmungen zu niedrige Werte ergaben, wurde die dritte mit einem Präparat angestellt, welches mit der doppelten Menge Wasser digeriert war, um etwa beigemengtes Alloxan zu entfernen. Das Ergebnis stimmte jedoch mit den früheren überein. Ein ähnlicher Mindergehalt ist übrigens bei den Alkaliverbindungen von Körpern der Harnsäurereihe mehrfach beobachtet worden.[1])

[1]) Behrend u. Roosen, diese Annalen 251, 252 (1889); Friedrich, diese Annalen 344, 6 (1906).

Digitized by Google

Von dem isomeren alloxansauren Kali unterscheidet sich das Kaliumalloxan durch viel geringere Löslichkeit in Wasser, etwa 1 Tl. in 20 Wasser. Die Lösung reagiert ferner gegen Lackmus alkalisch, färbt die Haut rot und erteilt ihr den bekannten Geruch. Mit Schwefelwasserstoff gibt sie Alloxantin.

Alloxansaures Kali.

21,4 g Alloxantetrahydrat wurden in 50 ccm lauem Wasser gelöst und unter Kühlung 5,6 g reines Kali hinzugegeben. Das zuerst ausgeschiedene Kaliumalloxan löste sich über Nacht auf; die Lösung wurde von wenig Murexid abfiltriert und in einer flachen Schale verdunstet. Der zurückbleibende Sirup erstarrte beim Impfen zu einem Krystallbrei, welcher mit 12—13 ccm 50prozentigen Alkohols verrieben, scharf abgesaugt und mit 95prozentigem Alkohol gedeckt wurde. Die reinweißen Krystalle wogen 12,71 g. Das Filtrat reagierte gegen Lackmus sauer und färbte die Haut rot; es wurde mit konzentrierter Kalilauge bis zur dauernd schwach alkalischen Reaktion versetzt und wieder zum teilweise krystallisierten Sirup verdunstet. Dieser wurde mit 5 ccm 50prozentigem Alkohol verrieben, die Krystalle abgesaugt, mit 5 ccm 50prozentigem und dann mit 95prozentigem Alkohol gedeckt. Diese zweite Krystallisation wog 4,61 g; sie war schwach rötlich gefärbt, zeigte aber den richtigen Kaligehalt: 19,50 Proz. statt der berechneten 19,74 Proz. Im ganzen waren also 17,32 g oder 87,42 Proz. der berechneten 19,81 g erhalten.

Bei anderen Versuchen wurde nicht gleich bis zum Sirup verdunstet, sondern die Krystallisation vorher durch Impfen eingeleitet. Man erhielt so schön ausgebildete Krystalle, die mit wenig Wasser und dann mit Alkohol gedeckt wurden. Das Filtrat wurde dann in der angegebenen Weise verarbeitet. Die Ausbeute betrug 95 Proz. der berechneten. Die erste Krystallisation

Digitized by Google

enthielt 19,70, die dritte rötlich gefärbte 19,51 Proz. Kalium.

Alloxansaurer Harnstoff

kann, wie oben erwähnt, aus Harnsäureglykol oder durch Behandeln von Alloxan mit Harnstoff und Salzsäure dargestellt werden. Besser verfährt man folgendermaßen.

21,4 g Alloxantetrahydrat werden in 50 ccm Wasser gelöst und unter Vermeidung zu starker Erwärmung mit 6,2 g (10 Proz. mehr als der berechneten Menge) Kali versetzt. Zur Vollendung der Verseifung läßt man über Nacht stehen, filtriert von etwas Murexid ab und gibt in einer dickwandigen Schale 7 g Harnstoff und 10 ccm 36 prozentiger Salzsäure zu. Alsbald scheidet sich der alloxansaure Harnstoff in harten, fest am Glase haftenden Krusten ab. Zweckmäßiger läßt man einige Tage etwas eindunsten, saugt die Krystalle scharf ab und deckt sie mit 95 prozentigem Alkohol. Man erhält so die Hauptmenge des alloxansauren Harnstoffs, etwa 10 g, völlig rein und chlorfrei. Das Filtrat wird in einer flachen Schale vollständig verdunstet, der Rückstand mit 70 prozentigem Alkohol (3 ccm auf je 1 g des an der theoretischen Ausbeute fehlenden alloxansauren Harnstoffs) ausgekocht. Ungelöst bleibt fast reines Chlorkalium; die Lösung wird zur Trockne verdunstet und der Rückstand zur Entfernung von beigemengtem Chlorkalium aus heißem Wasser umkrystallisiert. Aus der wäßrigen Mutterlauge kann man durch Verdunsten zur Trockne und Wiederholung der Behandlung mit 70 prozentigem Alkohol noch eine dritte Krystallisation gewinnen. Die Gesamtausbeute beträgt 16,5—17,5 g oder 75—80 Proz. der berechneten. Die Eigenschaften des Produktes stimmen mit denen des aus Harnsäureglykol oder durch Aufspaltung des Alloxans in saurer Lösung gewonnenen überein.

Versuche, aus saurem oder neutralem alloxansauren Calcium auf analoge Weise alloxansauren Harnstoff darzustellen, führten zu keinen guten Ergebnissen.

Digitized by Google

Verwendet man nur die zur Bindung des Calciums nötige Menge Salzsäure oder einen geringen Überschuß, so erhält man stets aschehaltige Produkte, die sich nur mit beträchtlichen Verlusten durch Krystallisation aus Salzsäure reinigen lassen. Nimmt man erheblich mehr Salzsäure, so werden die Ausbeuten sehr schlecht.

Alloxansäure

gewannen Liebig und Wöhler[1]) sowie Schlieper[2]) aus dem Calcium- oder Bariumsalz mit verdünnter Schwefelsäure, Staedeler[3]) aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff. Um sie aus dem Kalisalz darzustellen, löst man das feingepulverte Salz in etwas mehr als der berechneten Menge 10—20prozentiger Salzsäure und dunstet die Lösung in einer flachen Schale zum Sirup ein. Dieser erstarrt beim Impfen und Reiben vollständig und wird dann fein verrieben und über Ätznatron im Vakuum völlig getrocknet. Durch Auskochen mit Äther und Verdunsten der Lösung kann man daraus sehr reine Alloxansäure in kleinen flächenreichen kurzen Prismen gewinnen, die sich bei 162—163° unter Gasentwicklung zersetzen. Da sich ein Teil der Säure erst in etwa 250 Tln. siedenden Äthers löst, benutzt man am besten einen Extraktionsapparat oder man kocht mehrmals mit absolutem Alkohol, jedesmal etwa 20 ccm auf 10 g alloxansaures Kali, aus, bis sich der Rückstand beim Erhitzen auf dem Platinblech nur noch schwach bräunt. Das alkoholische Extrakt wird nunmehr mit etwa ein Viertel seines Volums über Natrium getrockneten Äthers versetzt und nach einigem Stehen das in geringer Menge ausgeschiedene Chlorkalium durch ein Barytfilter abgesaugt. Dann wird die Lösung durch Destillation auf etwa ein Drittel eingeengt und darauf in flacher Schale am besten im Vakuum über Schwefelsäure völlig eingedunstet. Die beim Reiben ent-

[1]) Diese Annalen **26**, 292 (1838).
[2]) Diese Annalen **55**, 263 (1845).
[3]) Diese Annalen **97**, 122 (1855).

Digitized by Google

stehenden Krusten werden fein zerrieben und im Vakuum völlig getrocknet. Wenn bei der Extraktion Wasseranziehung sorgfältig ausgeschlossen war, ist die Säure chlorfrei; der Zersetzungspunkt liegt bei etwa 145°, also niedriger als derjenige der durch Extraktion mit Äther gewonnenen. Die Ausbeute beträgt etwa 95 Proz. der berechneten.

Alloxansäuremethylester.

Schlieper[1]) hat vergeblich versucht, den Äthylester der Alloxansäure durch Behandlung der Säure mit Alkohol und Mineralsäuren darzustellen. Unsere Versuche, die Ester aus dem Kalium- oder Silbersalz durch Einwirkung von Dimethylsulfat oder Jodäthyl unter verschiedenen Bedingungen zu gewinnen, verliefen gleichfalls ergebnislos. Wir bemühten uns dann zunächst, das Chlorid der Säure aus dem Kalisalz oder der freien Säure mit Hilfe von Phosphorpentachlorid herzustellen, aber gleichfalls ohne Erfolg. Schließlich führte die Verwendung von Thionylchlorid zum Ziel. Auf alloxansaures Kali wirkt Thionylchlorid auch in der Hitze nicht, wohl aber auf die freie Säure.

1,6 g feingepulverte chlorfreie Alloxansäure (10 Millimol) werden mit 2,38 g reinem Thionylchlorid (20 Millimol) in einem Kölbchen mit Steigrohr und Chlorcalciumverschluß gemischt. Schon in der Kälte beginnt die Entwicklung von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd. Man erwärmt nun mindestens 2 Stunden im Wasserbad auf 40—50°, keinesfalls höher, und entfernt dann das überschüssige Thionylchlorid im Vakuumexsiccator über Ätznatron. Das zurückbleibende feste Chlorid wurde nur qualitativ als solches gekennzeichnet. Es löst sich leicht in Wasser unter Bildung von Alloxansäure und Salzsäure, die konzentrierte Lösung gibt mit Harnstoff alloxansauren Harnstoff, mit Chlorcalcium und etwas

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

Ammoniak die kurzen, schiefen Prismen von neutralem alloxansauren Kalk. Löst man dagegen in Methylalkohol und verdunstet, so gibt die wäßrige Lösung des Rückstandes keine Alloxansäurereaktionen. Daß die Bildung des Chlorids nicht glatt verläuft, ergibt sich daraus, daß die Gewichtszunahme nur etwa die Hälfte bis ein Drittel der berechneten beträgt.

Zur Darstellung des Methylesters löst man das rohe Chlorid in heißem Methylalkohol, kocht kurze Zeit und läßt die Lösung im Vakuum über Schwefelsäure und Ätznatron verdunsten. Die zurückbleibende Krystallmasse wird aus der 8fachen Menge Essigester umkrystallisiert; aus dem Filtrat kann man durch Eindunsten noch eine zweite Krystallisation gewinnen, zuletzt hinterbleibt ein nicht krystallisierender Sirup. Die Ausbeute beträgt etwa 50 Proz. der berechneten. War die verwendete Alloxansäure chlorhaltig, so ist es auch der Ester. Man kann dann nur unter großen Verlusten ein chlorfreies Produkt erhalten, wenn man das Rohprodukt mehrmals mit wenig Aceton digeriert und dann aus Essigester umkrystallisiert. Der ganz reine Ester beginnt bei etwa 170° zu sintern und zersetzt sich bei 175—176° unter Gasentwicklung. Er löst sich leicht in Wasser sowie in Methyl- und Äthylalkohol, etwas schwieriger in Aceton und sehr wenig in kochendem Äther, doch wird die konzentrierte alkoholische Lösung durch Äther nicht gefällt. In Benzol und Chloroform ist er unlöslich. Am besten krystallisiert er aus siedendem Essigester, aus dem er sich in allantoinähnlichen, zugespitzten Prismen ausscheidet, welche parallel zur Prismenkante die größte optische Elastizität besitzen. Die Messung der drei Winkel an der Spitze ergab 120°. Die wäßrige Lösung reagiert stark sauer gegen Lackmus und zersetzt Bicarbonate unter Aufbrausen, sie gibt aber keine Reaktionen auf Alloxansäure. Durch kalte Kalilauge wird der Ester dagegen leicht verseift. 0,43 g wurden in 1,7 ccm 10prozentiger Kalilauge gelöst. Die Lösung gab

Digitized by Google

schon unmittelbar nach der Herstellung mit Chlorcalcium eine Fällung der charakteristischen, rhomboederähnlichen kurzen Prismen von neutralem alloxansauren Kalk, nach 4 Stunden war die Fällung stärker, nach 2 Tagen war keine weitere Zunahme zu erkennen.

0,1725 g gaben 0,2168 CO_2 und 0,0555 H_2O.
0,1378 g „ 0,0268 NH_3 nach Kjeldahl.

	Ber. für $C_5H_6N_2O_5$	Gef.
C	34,38	34,28
H	3,47	3,60
N	16,05	16,01

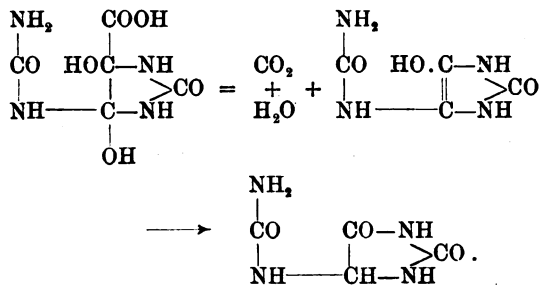
Allantoin aus Alloxansäure.

Versuche, Alloxansäure ähnlich wie Alloxan in wäßriger Lösung mit Harnstoff zu kondensieren, schlugen fehl. Löst man alloxansauren Harnstoff mit überschüssigem Harnstoff in heißem Wasser auf, so krystallisiert ein Teil beim Erkalten, der Rest beim Eindunsten unverändert aus. Neutralisiert man die Lösung mit Soda gegen Kongo, läßt verdunsten und löst den Rückstand in wenig warmer 10 prozentiger Salzsäure, so krystallisiert ebenfalls nur unveränderter alloxansaurer Harnstoff. Von 0,66 g wurden 0,37 wiedergewonnen. Zersetzungsp. 154,5°.

Auch der Versuch, die Kondensation durch konzentrierte Schwefelsäure zu erreichen, mißlang. 0,66 g feingepulverter alloxansaurer Harnstoff lösten sich beim Verreiben mit 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure unter ganz gelindem Erwärmen fast vollständig; bevor die letzten Teile in Lösung gingen, erstarrte die ganze Masse zu einem Brei sehr feiner, doppeltbrechender Krystalle. Durch Absaugen auf einem Tonteller konnten 0,56 g isoliert werden, doch gelang es auf keine Weise, sie ganz von Schwefelsäure zu befreien. Vermutlich lag Alloxansäure vor, denn die wäßrige Lösung gab deren Reaktionen, aber mit Salpetersäure kein Harnstoffnitrat. In Kalilauge löste sich die Substanz ohne Ammoniakentwicklung, Allantoin wurde beim Ansäuern mit Essigsäure nicht aufgefunden.

Digitized by Google

Dagegen gelang anscheinend die Kondensation unter der Einwirkung von Essigsäureanhydrid, doch konnte das erste Produkt, wie schon in der Einleitung erwähnt, nicht isoliert werden, weil es sofort in Allantoin überging, vermutlich im Sinne der Gleichung:



Zur Erzielung erträglicher Ausbeuten muß man mit einem großen Überschuß von Harnstoff arbeiten, da sonst die Alloxansäure größtenteils nach anderer Richtung zersetzt wird, bevor sie mit dem Harnstoff in Reaktion treten kann. Andererseits darf man nicht allzuviel Harnstoff anwenden und nicht zu lange erhitzen, da sonst so viel Acetylharnstoff entsteht, daß sich das Allantoin nicht davon trennen läßt.

0,88 g (4 Millimol) feingepulverter alloxansaurer Harnstoff werden entweder im Gemisch mit 0,72—0,96 g (12—16 Millimol) Harnstoff in 4 ccm siedendes, frisch destilliertes Essigsäureanhydrid eingetragen oder zuerst der Harnstoff und sofort nach dessen Lösung der alloxansaure Harnstoff. Sobald sich alles unter starkem Schäumen gelöst hat, kühlt man mit Wasser und bringt dann das Gefäß in einen Exsiccator. Am nächsten Tage werden die ausgeschiedenen Krystalle, deren Bildung oft schon in der Hitze beginnt, abgesaugt und mit Alkohol und Äther gedeckt. Man erhält 0,3—0,5 g eines Gemisches von Allantoin und Acetylharnstoff und daraus durch zweimaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser 0,16 bis 0,22 g, im Mittel 0,18 g Allantoin, entspr. 28 Proz. der berechneten 0,63 g. Die Präparate zeigten die Kry-

Digitized by Google

stallform des Allantoins, sie schmolzen unter Rotfärbung und Gasentwicklung etwas wechselnd zwischen 227° und 230°. Die Lage des Zersetzungspunktes wurde durch beigemengtes Allantoin nicht beeinflußt. Durch nochmaliges, fast verlustloses Umkrystallisieren ließ sich der Zersetzungspunkt auf 231° steigern.

0,1416 g gaben 0,1598 CO_2 und 0,0471 H_2O.
0,1423 g „ 0,0612 NH_3 nach Kjeldahl.

	Ber. für $C_4H_6N_4O_3$	Gef.
C	30,66	30,78
H	3,75	3,72
N	35,50	35,36

Das Filtrat vom rohen Allantoin wurde zur Entfernung des Essigsäureanhydrids mehrmals mit Wasser verdunstet. Beim Aufnehmen des Rückstandes mit wenig Wasser blieben im Mittel 0,1 g schwerlösliche Krystalle zurück, aus denen durch Umkrystallisieren aus Wasser nur eine kleine Menge Acetylharnstoff isoliert werden konnte. Der Schmelzpunkt, ohne Zersetzung 216—218°, wurde durch beigemengten Acetylharnstoff nicht verändert. Das Filtrat von diesen Krystallen wurde wieder verdunstet, beim Digerieren mit absolutem Alkohol blieb ziemlich viel Harnstoff zurück, während die Lösung beim Verdunsten einen stark sauren Sirup hinterließ. Dieser wurde mit 10 prozentiger Kalilauge gegen Phenolphthalein neutralisiert, er reagierte dann gegen Lackmus stark alkalisch. Aus der Lösung schied absoluter Alkohol zunächst einen dicken Sirup ab, der bei wiederholtem Verreiben mit Alkohol in ein gelbes, amorphes Pulver überging. Das Salz löste sich in Wasser mit gelber Farbe und konnte aus der Lösung durch Alkohol wieder abgeschieden werden, ohne daß sich die schwefelgelbe Farbe, die nicht durch Verunreinigungen bedingt zu sein scheint, verloren ging.

Zum Nachweis, daß sich das Allantoin aus der Alloxansäure direkt und nicht etwa aus einem Zersetzungsprodukt gebildet hatte (vgl. Einleitung), wurden 0,66 g alloxansaurer Harnstoff in 3 ccm siedendes Essig-

Digitized by Google

säureanhydrid eingetragen, sofort nach Beendigung der Gasentwicklung 0,72 g Harnstoff zugesetzt und im übrigen wie oben verfahren. Erhalten wurden 0,14 g Krystalle, die bei 208—210° ohne Zersetzung schmolzen und auch beim Erhitzen über 220° keine Spur von Rotfärbung zeigten. Durch einmaliges Umkrystallisieren wurden daraus 0,11 g reiner Acetylharnstoff, Schmelzp. 215 bis 217°, in den charakteristischen Krystallen gewonnen. Aus dem essigsauren Filtrat ließen sich noch 0,035 g in Wasser schwer lösliche Krystalle abscheiden, die ebenfalls kein Allantoin enthielten.

Bei einem weiteren Versuch wurden 0,72 g Harnstoff in 3 ccm siedendem Eisessig gelöst und dann 0,66 g feingepulverter alloxansaurer Harnstoff hinzugegeben, der sich unter starker Gasentwicklung löste. Als diese nach kurzer Zeit aufhörte, wurde die Lösung gekühlt. Dabei schieden sich allmählich in Wasser leicht lösliche Blätter aus, die sich als reiner Harnstoff erwiesen. Das ganze Gemisch wurde nun auf einem Uhrglase bis zur völligen Entfernung des Eisessigs verdunstet und dann in 3 ccm siedendes Essigsäureanhydrid eingetragen. Auch hier konnte nur eine kleine Menge Acetylharnstoff, aber kein Allantoin nachgewiesen werden.

Versuche, den Alloxansäuremethylester mit Harnstoff durch Essigsäureanhydrid zu kondensieren, mißlangen. Als faßbares Produkt wurde nur Acetylharnstoff erhalten, die Laugen gaben mit Kalilauge kein Allantoin; ebensowenig das sirupförmige Produkt, das sich beim Erwärmen des Esters mit Harnstoff auf 100° bildete. Aus der Lösung von Ester und Harnstoff in siedendem Eisessig krystallisierte nur unveränderter Ester aus, die Mutterlaugen gaben mit Kali kein Allantoin. Auch in wäßriger, saurer oder gegen Kongo neutralisierter Lösung erfolgte keine Vereinigung der Stoffe in dem gewünschten Sinne.

Versuche zur Oxydation der Harnsäure.

Die Oxydation wurde stets mit der einem Atom Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpermanganat bei 20°

Digitized by Google

vorgenommen. Das Permanganat wurde entweder in 5 prozentiger Lösung oder feingepulvert in kleinen Portionen zugesetzt. Das Allantoin wurde aus dem Filtrat vom Braunstein durch Ansäuern mit Essigsäure und Erhitzen, der Rest nötigenfalls durch Eindampfen gewonnen und durch Prüfung auf Oxalsäure und Aschengehalt, sowie durch Bestimmung des meist bei 230—232° gefundenen Zersetzungspunktes, in zweifelhaften Fällen auch der Mischprobe, auf Reinheit untersucht. Mehrfach wurden sehr geringe Mengen des von Behrend[1]) gefundenen schwer löslichen Kalisalzes beobachtet und durch Schlemmen in der von ihm beschriebenen Weise vom Allantoin getrennt. Zur genaueren Untersuchung genügende Mengen wurden auch hier nicht gewonnen, doch sei erwähnt, daß sich das Salz in Kali und Ammoniak leicht löst und auch nach dem Kochen durch Essigsäure unverändert abgeschieden wird. Die ammoniakalische Lösung gibt mit Chlorcalcium einen voluminösen Niederschlag, der sich in heißem Wasser löst und daraus in sehr kleinen lanzettförmigen, in Essigsäure leicht löslichen Blättchen krystallisiert. Bei der Oxydation trat stets Ammoniak auf, auch war immer Oxalsäure vorhanden, wenn das freie Alkali nicht durch Kohlensäure neutralisiert wurde. Versuch IV. Die Oxalsäure entsteht wahrscheinlich aus Oxalursäure, welche gelegentlich in sehr geringer Menge in Substanz isoliert werden konnte.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, ergab sich zunächst, daß in wenig Wasser suspendiertes saures Kaliumurat, mit festem Permanganat ohne Zusatz von Alkali oxydiert, nur sehr wenig Allantoin, 4,4 Proz. der berechneten Menge, gibt. Versuch I. Dagegen wurden 58 Proz. gefunden, wenn das Urat in Wasser gelöst und dann mit Permanganatlösung oxydiert wurde. Versuch II. Der große Unterschied könnte allerdings z. T. darauf zurückgeführt werden, daß Harnsäure unverändert bleibt,

[1]) Diese Annalen **333**, 154 (1904).

Digitized by Google

wenn das Urat nicht gelöst ist. Daß dies aber bei gutem Umrühren nur in sehr geringem Maße zutrifft, ergeben einige Versuche, bei denen der Braunstein in Wasser suspendiert und durch Einleiten von Schwefeldioxyd gelöst wurde. Beim Ansäuern mit Salzsäure hinterblieben 0,17 und 4 Proz., im Mittel 1,9 Proz. der angewandten Harnsäure. Ferner sind die Filtrate vom Braunstein, wenn man festes Urat mit festem Permanganat ohne Kalizusatz oxydiert, stets braun gefärbt und setzen auch bei langem Stehen oder Erwärmen keinen Braunstein ab, werden aber beim Ansäuern entfärbt. Man könnte daher annehmen, daß dabei ein Teil des Allantoins weiter oxydiert wird. Daher wurden 1,68 g freie Harnsäure mit festem Permanganat oxydiert und im Filtrat vom Braunstein das Mangan bestimmt. Gefunden wurden 0,0345 g Mn, also nur 6 Proz. der 1 At. Sauerstoff auf 1 Mol. Harnsäure entsprechenden Menge, vorausgesetzt, daß das Mangan als Superoxyd und nicht in einer niedrigeren Oxydationsstufe in Lösung ist. Die Fehlerquellen würden also bei weitem nicht ausreichen, um die großen Unterschiede in den Ausbeuten zu erklären.

Wurden bei der Oxydation von gelöstem Urat mit gelöstem Permanganat 2 Mol. Kaliumcarbonat zugesetzt, so entstanden auffälligerweise 17 Proz. Allantoin weniger als ohne diesen Zusatz. Versuch II und V. Man könnte daran denken, daß dies auf Zurückdrängung der elektrolytischen Dissoziation des Kaliumurats und einen damit zusammenhängenden Rückgang der vorausgesetzten hydrolytischen Aufspaltung der Harnsäure zurückzuführen sei.

Gar kein Allantoin erhält man, wenn man das Auftreten von freiem Alkali bei der Oxydation durch stetiges Einleiten von Kohlensäure verhindert, Versuch IV, und ebensowenig, wenn man in Wasser suspendierte Harnsäure mit festem Permanganat ohne Zusatz von Alkali oxydiert. Versuch III.

Andererseits wurden 72 Proz. der berechneten Menge

Digitized by Google

gewonnen, wenn in Wasser suspendiertes saures Kaliumurat bei Gegenwart von 2 Mol. Ätzkali mit festem Permanganat oxydiert wurden. Versuch VI.

Bei den Versuchen II, IV und V mußten die verdünnten Allantoinlösungen stark eingedampft werden; um einer Zersetzung vorzubeugen, geschah dies unter vermindertem Druck. Wie Versuch VII zeigt, ist diese Vorsicht aber überflüssig.

Versuch I. 4,12 g saures Kaliumurat in 30 ccm Wasser suspendiert. Permanganat fest.

a) 0,11 g Allantoin = 3,48 Proz.
b) 0,17 g „ = 5,37 „ Mittel 4,43 Proz.

Versuch II. 3,09 g saures Kaliumurat, in 1500 ccm kochendem Wasser gelöst, rasch abgekühlt. Permanganat gelöst.

a) 1,35 g Allantoin = 56,96 Proz.
b) 1,39 g „ = 58,65 „ Mittel 57,81 Proz.

Versuch III. 5,04 g Harnsäure in 50 ccm Wasser suspendiert. Permanganat fest. Kein Allantoin. Ein Kontrollversuch hatte dasselbe Ergebnis.

Versuch IV. 3,09 g saures Kaliumurat in 1500 ccm Wasser gelöst. Lösung mit Kohlensäure gesättigt, unter fortwährendem Einleiten von Kohlensäure mit festem Permanganat oxydiert Kein Allantoin. Keine Oxalsäure. Ein Kontrollversuch hatte dasselbe Ergebnis.

Versuch V. 10,3 g saures Kaliumurat und 13,8 g Kaliumcarbonat in 200 ccm Wasser gelöst. Permanganat gelöst.

a) 3,00 g Allantoin = 37,97 Proz.
b) 3,48 g „ = 44,05 „ Mittel 41,01 Proz.

Versuch VI. 2,06 g saures Kaliumurat in 15 ccm Wasser und 1,12 g Kalihydrat suspendiert. Permanganat fest.

a) 1,17 g Allantoin = 74,05 Proz.
b) 1,10 g „ = 69,62 „ Mittel 71,84 Proz.

Versuch VII. 10,3 g saures Kaliumurat in 160 ccm Wasser und 5,6 g Kalihydrat gelöst. Permanganat gelöst.

1. Ein Drittel der Lösung angesäuert. Bei Zimmertemperatur verdunstet. 1,75 g Allantoin = 66,5 Proz.
2. Ein Drittel der Lösung angesäuert, aufgekocht, bei Zimmertemperatur verdunstet. 1,81 g Allantoin = 68,82 Proz.
3. Ein Drittel der Lösung angesäuert, auf dem Wasserbade eingedampft. 1,80 g Allantoin = 68,44 Proz.

Digitized by Google

Versuch VIII. Wie Versuch VII, nur Permanganat fest.

1. 1,59 g Allantoin = 60,45 Proz.
2. 1,50 g „ = 57,03 „
3. 1,37 g „ = 52,09 „

Bei der Bildung von Allantoin aus Harnsäure tritt Kohlensäure aus. Um zu ermitteln, ob in der alkalischen Lösung nach der Oxydation noch ein Zwischenprodukt mit 5 Kohlenstoffatomen, das erst beim Ansäuern Kohlensäure abspaltet, zu suchen ist, wurden folgende Versuche angestellt.

3,09 g saures Kaliumurat (15 Millimol) wurden in einem Kolben unter Kohlensäureausschluß in der 30 Millimol entsprechenden Menge kohlensäurefreier Natronlauge gelöst und mit ausgekochter Kaliumpermanganatlösung oxydiert. Die Lösung wurde unter möglichstem Ausschluß von Kohlensäure vom Braunstein abfiltriert, das Volum gemessen und in aliquoten Teilen nach verschiedenen Zeiten die abgespaltene Kohlensäure durch Barythydrat gefällt und unter den nötigen Vorsichtsmaßregeln zur Wägung gebracht. Das Bariumcarbonat enthielt nur eine Spur Oxalat und keine anderen organischen Säuren. In der folgenden Zusammenstellung sind die nach verschiedenen Zeiten gefundenen Mengen Bariumcarbonat und daneben in Klammern die auf das Gesamtfiltrat berechneten Mengen Kohlensäure aufgeführt.

Versuch I. Volum der Lösung 141 ccm. $BaCO_3$ in 141 ccm nach etwa 1 Stunde 0,9704 g (0,2163 CO_2).

Versuch II. Volum der Lösung 108 ccm. $BaCO_3$ in je 30 ccm sofort nach der Filtration 0,4375 g (0,3511 CO_2), nach 1 Tag 0,2447 g (0,1964 CO_2), nach 2 Tagen 0,2300 g (0,1846 CO_2).

Versuch III. Volum der Lösung 132 ccm. $BaCO_3$ in je 30 ccm nach 1 Stunde 0,2123 g (0,2083 CO_2), nach 1 Tag 0,1876 g (0,1840 CO_2), nach 3 Tagen 0,1871 g (0,1835 CO_2).

In der folgenden Tabelle sind die nach verschiedenen Zeiten gefundenen Mengen Kohlensäure in Prozenten der für 1 Mol. Kohlensäure auf 1 Mol. Harnsäure berechneten angegeben. Die Zeiten der Fällung sind von der beendeten Filtration an gerechnet.

Digitized by Google

	0 Stunden	1 Stunde	1 Tag	2 Tage	3 Tage
I.	—	32,78	—	—	—
II.	53,20	—	29,75	27,97	—
III.	—	31,55	27,88	—	27,81

Da aus der Harnsäure höchstens 74 Proz. der berechneten Menge an Allantoin entstehen, wurden also beim Versuch II sofort nach der Filtration 72 Proz. der für 1 Mol. CO_2 auf 1 Mol. zu erwartendes Allantoin berechneten Menge gefunden. Da aber das Absitzen des Braunsteins und die Filtration etwa eine halbe Stunde in Anspruch nahm und die Menge der durch Baryt fällbaren Kohlensäure merkwürdigerweise mit der Zeit, namentlich zu Anfang, stark abnimmt, so ist es wahrscheinlich, daß bei der Oxydation sofort 1 Mol. Kohlensäure auf 1 Mol. Allantoin abgespalten wird. Das Verschwinden der Kohlensäure aus der stark alkalischen Lösung ist nach den Beobachtungen von Siegfried[1]) wohl dadurch zu erklären, daß sie in Form von Carbaminsäuren gebunden wird.

Jedenfalls dürfte in der Harnsäurelösung schon sofort nach der Oxydation kein in Allantoin überführbares Zwischenprodukt mit 5 Kohlenstoffatomen, wie Oxyglykolurilcarbonsäure, mehr vorhanden sein. Der Körper, welcher beim Eindampfen mit überschüssiger Kalilauge Uroxansäure gibt, muß die 5 Kohlenstoffatome der Harnsäure natürlich noch enthalten.

Eine sehr auffällige Beobachtung wurde beim weiteren Suchen nach Zwischenprodukten gemacht. Wenn man die oxydierte Harnsäurelösung mit Essigsäure ansäuert, erhält man bekanntlich Allantoin. Ebenso kann man die stark alkalische Lösung weit eindampfen, ohne daß das darin vorhandene Zwischenprodukt ganz zerstört wird. Das Filtrat vom uroxansauren Kali gibt beim Ansäuern noch beträchtliche Mengen von Allantoin.[2])

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **44**, 85 (1903); **46**, 406 (1904); **54**, 423 (1908).

[2]) Diese Annalen **333**, 146 (1904).

Digitized by Google

Wenn man aber die Lösung mit Essigsäure bis zur ganz schwachen Rosafärbung von Phenolphthalein neutralisiert — sie reagiert dann gegen Lackmus noch stark alkalisch — und nun auf dem Wasserbad eindampft, so erhält man beim Ansäuern nur sehr wenig oder gar kein Allantoin mehr. Neben sehr viel Harnstoff bilden sich sirupförmige Säuren, die noch nicht in reinem Zustande gewonnen werden konnten. Läßt man die gegen Phenolphthalein neutralisierte Lösung bei Zimmertemperatur eindunsten, so erhält man beim Ansäuern wieder reichlich Allantoin.

Möglicherweise läßt sich die Sache so deuten, daß beim Neutralisieren bereits die Umwandlung des Zwischenproduktes in Allantoin stattfindet, daß dieses aber in der gegen Lackmus alkalischen Lösung gelöst bleibt und beim Eindampfen auf dem Wasserbade, nicht aber bei gewöhnlicher Temperatur, zerstört wird.

12,36 g saures Kaliumurat (60 Millimol) wurden mit 8,4 g Kali (150 Millimol) und 240 ccm Wasser gelöst und mit 6,32 g Kaliumpermanganat in 140 ccm Wasser oxydiert. Das Filtrat vom Braunstein betrug 360 ccm.

Ein Drittel (120 ccm) wurde innerhalb $2^3/_4$ Stunden auf dem Wasserbade auf 23 ccm eingeengt. Das ausgeschiedene uroxansaure Kali wurde abgesaugt. Das Filtrat gab mit Essigsäure aufgekocht 0,63 g rohes, nach dem Umkrystallisieren 0,56 g reines Allantoin vom Zersetzungspunkt 233°, entsprechend 17,7 Proz. der berechneten Ausbeute.

Zwei Drittel des Filtrats (240 ccm) wurden durch tropfenweisen Zusatz von Essigsäure unter gutem Umrühren bis zur eben erkennbaren Rosafärbung von Phenolphthalein neutralisiert und dann auf dem Wasserbade innerhalb 3 Stunden auf 46 ccm eingedampft. Dabei verschwand die Färbung zunächst, trat aber später in stärkerem Grade wieder auf. Gegen Lackmus reagierte die Lösung stets stark alkalisch. Eine angesäuerte und aufgekochte Probe schied auch beim Impfen mit Allantoin

Digitized by Google

nur Spuren von Kryställchen ab. Die Hauptmenge wurde mit Essigsäure in der Hitze gegen Lackmus neutralisiert und in einer flachen Schale verdunstet. Es hinterblieb ein ziemlich dünnflüssiger Rückstand, aus dem sich sehr wenig allantoinähnliche Kryställchen und feine Nädelchen abschieden. Dieser wurde mit 100 ccm 50 prozentigem Alkohol digeriert. Dabei schied sich ein zunächst sirupförmiger, allmählich fest werdender Niederschlag A ab, der mit absolutem Alkohol digeriert, abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen 5,11 g wog. Die alkoholische Lösung enthielt vorwiegend Kaliumacetat und Harnstoff. Ein Drittel davon, entsprechend $13^1/_3$ Millimol Harnsäure, wurde nach Abdestillation des Alkohols auf 100 ccm verdünnt und der Harnstoff durch Titration mit Quecksilbernitratlösung (1 ccm = 0,01 g Harnstoff) bestimmt. 20 ccm brauchten 10,2 und 10,4 ccm $Hg(NO_3)_2$, im Mittel 10,3 ccm = 0,103 g Harnstoff. In 100 ccm also 0,515 g Harnstoff oder 64,4 Proz. der für $13^1/_3$ Millimol berechneten 0,80 g. Bei analogen Versuchen wurden 45,0 und 58,3 Proz. gefunden. In einem weiteren Versuche wurde der Harnstoff als Nitrat gefällt. Erhalten wurden aus 3,36 g Harnsäure (20 Millimol) 1,86 g Nitrat, Zersetzungsp. 162—163° unter Aufschäumen, entsprechend 75,8 Proz. der für 20 Millimol berechneten Menge. (Reines Harnstoffnitrat zersetzte sich unter gleichen Umständen bei 165—166°.) Im Mittel wurden also 60,6 Proz. der für 1 Mol. Harnstoff auf 1 Mol. Harnsäure berechneten Menge gefunden.

Der Niederschlag A wurde an der Luft klebrig. Beim Digerieren mit 7,5 ccm Wasser blieben nur 0,11 g zurück, die aus heißem Wasser in feinen Nädelchen krystallisierten und die Eigenschaften des oben erwähnten sauren Kalisalzes zeigten. Die Lösung wurde mit Wasser verdünnt und heiß mit Calciumnitrat in geringem Überschuß gefällt. Erhalten wurden 0,49 g Calciumoxalat, ganz unlöslich in Essigsäure und auf dem Platinblech nicht verkohlend, entsprechend 8,4 Proz. der für 40 Milli-

Digitized by Google

mol berechneten Menge. Bei zwei anderen Versuchen wurden 8,2 und 9,1 Proz. gefunden. Das Filtrat vom Calciumoxalat gab mit Bleinitrat 4,23 g eines flockigen, bald dichter und anscheinend krystallinisch werdenden Niederschlages. Die lufttrockene Substanz verlor bei 100° 4,79 Proz. Wasser und enthielt dann 42,20 Proz. Blei. 3,97 g des Bleisalzes gaben mit Schwefelwasserstoff zerlegt 1,90 g einer sirupförmigen Säure. Das Filtrat gab mit basischem Bleiacetat noch 1,80 g eines amorphen Bleisalzes, welches bei 100° 4,30 Proz. Wasser verlor und dann 67,32 Proz. Blei enthielt.

Bei einem anderen Versuche wurden aus der anderthalbfachen Menge Harnsäure (60 Millimol) mit Bleinitrat nur 0,75 g Bleisalz mit 4,13 Proz. Wasser in der lufttrockenen und 61,54 Proz. Blei in der bei 100° getrockneten Substanz erhalten, und aus dem Filtrat mit basischem Bleiacetat 8,60 g Bleisalz mit 2,81 Proz. Wasser in der lufttrockenen und 69,98 Proz. Blei in der bei 100° getrockneten Substanz. Die Bleisalze enthielten Stickstoff; die Analysen zeigen, daß es auf diesem Wege nicht möglich ist, einheitliche Salze zu erhalten. Auch die sonstigen Versuche, die in dem Niederschlag A enthaltenen Säuren in reinem Zustande darzustellen, waren vergeblich.

Wenn man die gegen Phenolphthalein neutralisierte Lösung der oxydierten Harnsäure bei Zimmertemperatur verdunstet, erhält man reichliche Mengen von Allantoin.

10,3 g saures Kaliumurat, gelöst in 160 ccm Wasser und 5,6 g Kali, wurden mit 5 prozentiger Kaliumpermanganatlösung oxydiert, das Filtrat vom Braunstein mit 30 prozentiger Essigsäure gegen Phenolphthalein neutralisiert und bei Zimmertemperatur zum Krystallbrei verdunstet. Die Krystalle wurden von dem Sirup durch scharfes Absaugen getrennt. Beim Aufnehmen mit wenig Wasser hinterließen sie 1,67 g Allantoin, entsprechend 21,14 Proz. der berechneten Menge. Außer Oxalsäure und Kaliumcarbonat konnten keine faßbaren Substanzen

Digitized by Google

in den leicht löslichen Anteilen der Krystalle nachgewiesen werden.

Die Menge des von den Krystallen abgesaugten Sirups betrug 14 ccm. Aus 3 ccm davon wurden beim Aufkochen mit Essigsäure unter starker Kohlensäureentwicklung 0,44 g Allantoin abgeschieden, entsprechend 2,05 g oder 25,95 Proz. der berechneten Menge im ganzen Sirup. Insgesamt konnten demnach 47,09 Proz. Allantoin isoliert werden. Der Rest des Sirups schied beim Stehen allmählich Allantoin ab, nach 3 Wochen wurden aus 3 ccm des Filtrats davon beim Ansäuern noch 0,32 g Allantoin erhalten, nach 4 Monaten überhaupt nichts mehr. Oxalsäure war weder von vornherein noch nach 3 Wochen vorhanden; außer Allantoin wurden keine faßbaren Produkte aufgefunden. Nunmehr wurde der Versuch gemacht, ein etwa vorhandenes Zwischenprodukt in Gestalt eines Benzoyl- oder Methylderivats zu fassen.

2,06 g saures Kaliumurat (10 Millimol) wurden in 20 ccm Wasser und 1,12 g Kali (20 Millimol) suspendiert und mit festem Kaliumpermanganat oxydiert. Das Filtrat vom Braunstein wurde unter Rühren mit der Turbine mit 2,81 g Benzoylchlorid (20 Millimol) versetzt. Bevor dieses vollständig verschwunden war, wurde die Lösung gegen Lackmus sauer. Nun wurde das Benzoylchlorid durch ein feuchtes Filter abfiltriert. Das Filtrat schied über Nacht 0,35 g Allantoin (Zersetzungsp. 228—229° unter Rotfärbung) ab und nahm dabei wieder alkalische Reaktion an. Durch Ansäuern mit Essigsäure wurden noch 0,14 g Allantoin vom gleichen Zersetzungspunkt abgeschieden, neben viel Benzoesäure, die leicht durch Äther abgeschieden werden konnte. Im ganzen wurden also 0,49 g oder 31 Proz. der berechneten Menge an Allantoin gewonnen, aber kein Benzoylierungsprodukt, obgleich in den Mutterlaugen danach gesucht wurde.

4,12 g saures Kaliumurat wurden wie beim vorigen Versuche oxydiert, das Filtrat vom Braunstein gegen Phenolphthalein fast neutralisiert und bei Zimmertempe-

Digitized by Google

ratur verdunstet. Dann wurde der Sirup, 5,9 ccm, von den ausgeschiedenen Krystallen abgesaugt, in 0,8 ccm die Menge des Kaliums bestimmt, der Rest mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und mit 10 Proz. mehr als der für 1 At. Kalium berechneten Menge Dimethylsulfat, welches vorher durch Digestion mit Natriumbicarbonat vollständig entsäuert war, auf der Maschine geschüttelt. Alsbald schieden sich 0,61 g Krystalle ab, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser 0,49 g reines β-Methylallantoin gaben. Der Zersetzungspunkt lag bei 219—220° unter Aufschäumen und Gelbfärbung, die sich von der Rotfärbung des schmelzenden Allantoins scharf unterscheidet. Die Mischung mit analysiertem β-Methylallantoin (Zersetzungsp. 221—222°) schmolz bei 219—220°.

0,2235 g verloren bei 115—120° 0,0215 H_2O, entspr. 9,62 Proz. Ber. für $C_5H_8N_4O_3.H_2O$ 9,48 Proz.

Das eingedunstete Filtrat vom β-Methylallantoin wurde zweimal mit 95 prozentigem Alkohol ausgekocht. Im Rückstand blieb reines Kaliummethylsulfat, von dem sich eine weitere kleine Menge beim Erkalten der alkoholischen Lösung ausschied. Die filtrierte Lösung wurde eingedampft, der Rückstand gab beim Umkrystallisieren aus Wasser noch 0,13 g Methylallantoin, Zersetzungsp. 216—217°, identifiziert durch den Zersetzungspunkt der Mischprobe. Im ganzen waren also aus 5,1 ccm des Sirups 0,72 g nahezu reines Methylallantoin entstanden, entsprechend 0,84 g oder 22 Proz. der berechneten Menge in 5,9 ccm.

Wenn hiernach bei der Methylierung des Oxydationsproduktes der Harnsäure zunächst das Methylderivat eines Zwischenproduktes entsteht, so läßt sich auch dieses nicht fassen, sondern geht sofort in Methylallantoin über. Wie schon erwähnt, bildet sich aber vielleicht schon beim Neutralisieren der Oxydationslösung Allantoin, welches als Alkaliverbindung gelöst bleibt und dann methyliert wird. Während nämlich Allantoin durch über-

Digitized by Google

schüssiges Alkali schnell aufgespalten wird, tritt dies sehr langsam ein, wenn nur ein Äquivalent Alkali zur Lösung verwendet wird. Die Lösung reagiert auch gegen Phenolphthalein alkalisch, gibt aber beim Ansäuern noch nach 8 Tagen reichliche Mengen Allantoin; erst nach 14 Tagen nimmt die Menge merklich ab.

Die frisch bereitete Lösung liefert mit Dimethylsulfat in guter Ausbeute β-Methylallantoin, welches dadurch zu einem sehr bequem zugänglichen Körper wird. Jedenfalls ist die Methode der von Biltz[1]) angegebenen vorzuziehen.

1,58 g feingepulvertes Allantoin wurden in 6 ccm Wasser und der eben nötigen Menge 10prozentiger Kalilauge unter gutem Umrühren gelöst. Nach Zusatz von 1,3 ccm = 1,75 g (ber. 1,26 g) entsäuertem Dimethylsulfat wurde auf der Maschine geschüttelt. Alsbald schieden sich Krystalle ab, deren Menge sich schon nach einer halben Stunde nicht merklich vermehrte. Das Schütteln wurde nun noch eine Zeitlang fortgesetzt und die nunmehr stark saure Lösung nach einigen Stunden von den Krystallen getrennt. Die Krystalle wogen 1,09 g und schmolzen unter Aufschäumen und Gelbfärbung bei 218 bis 219°. Die Lösung wurde in einer flachen Schale verdunstet, der Rückstand mit wenig Wasser, Alkohol und Äther gedeckt. Zersetzungsp. 217—218° unter Gelbfärbung. Gewicht 0,18 g. Die Gesamtausbeute betrug also 1,27 g oder 65,3 Proz. der berechneten an nahezu reinem β-Methylallantoin. Durch Umkrystallisieren aus 5 ccm heißem Wasser wurden 1,11 g = 58 Proz. der berechneten Ausbeute an ganz reiner Substanz gewonnen. Die schönen Prismen sinterten bei 220° und zersetzten sich bei 225° unter Gelbfärbung. Bei anderen Versuchen betrugen die Ausbeuten 56—61 Proz.

0,2081 g verloren bei 115° 0,0199 H_2O = 9,46 Proz.
0,3195 g „ „ „ 0,0306 „ = 9,58 „

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2000 (1910).

Digitized by Google

Ber. für $C_5H_8N_4O_3.H_2O$ 9,48 Proz. H_2O.

0,1839 g (wasserfrei) gaben 0,2356 CO_2 und 0,0777 H_2O.

0,2892 g „ „ 0,1141 NH_3 nach Kjeldahl.

	Ber. für $C_5H_8N_4O_3$	Gef.
C	34,88	34,93
H	4,65	4,74
N	32,56	32,47

Ein Versuch, auf analoge Weise Methylalloxan darzustellen, verlief ergebnislos.

Über die Sulfonierung des Benzols, II;

von *Gerhard Mohrmann.*

Bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Benzol bei höherer Temperatur entstehen Meta- und Parabenzoldisulfonsäure in wechselnden Mengen nebeneinander. Holleman und Polak[1]) fanden den Grund dieser Erscheinung darin, daß die beiden Säuren beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure wechselseitig ineinander übergehen. Gleichzeitig und unabhängig davon stellten Behrend und Mertelsmann[2]) dieselbe Tatsache fest und fanden zugleich, daß die Umwandlung durch Quecksilber stark beschleunigt wird und dann zu einem Gleichgewicht führt, welches bei 240—250° von beiden Seiten her in wenigen Stunden erreicht wird und einem Verhältnis von 2 Tln. Metasäure zu einem Teil Parasäure entspricht.

Holleman und Polak, welche ohne Katalysator (außer Wasser) arbeiteten, erhielten einmal durch 168stündiges Erhitzen der Parasäure auf 205—210° 67 Proz.

[1]) Rec. trav. chim. des Pays-Bas **29**, 416 (1910).

[2]) Diese Annalen **378**, 352 (1911).

Digitized by Google

Metasäure, haben also in diesem Falle offenbar das auch von Behrend und Mertelsmann ermittelte Gleichgewicht erreicht, obwohl sie das Ergebnis nicht als einwandfrei betrachten, da sich infolge des langen Erhitzens eine kleine Menge von Trisulfonsäure gebildet hatte.

Von anderen Katalysatoren haben Behrend und Mertelsmann das Eisen untersucht. Sie erhielten durch Sulfonieren von Benzol unter den weiter unten angegebenen Bedingungen 10,4 Proz. Parasäure, während bei Gegenwart von Quecksilber 34,1 Proz. und ohne Katalysator nur 0,9 Proz. gebildet wurden.

Weiter fanden Behrend und Mertelsmann, daß sowohl para-, wie auch metabenzoldisulfonsaures Natron beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 240—250° in kurzer Zeit in 1,3,5-Benzoltrisulfonsäure übergehen, und zwar sowohl bei Zusatz von Quecksilber wie auch ohne diesen, während die freien Disulfonsäuren unter diesen Bedingungen nicht weiter sulfoniert werden. Hieraus ergibt sich, das auch das Natrium die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Disulfonsäuren katalytisch beeinflußt und zwar nicht nur insofern, als es die weitere Sulfonierung beschleunigt, sondern auch die Verschiebung der Sulfongruppen, da ja sonst aus der Parabenzoldisulfonsäure 1,2,4-Trisulfonsäure entstehen müßte. Im Anschluß an diese Versuche wurde nun eine Reihe von anderen Elementen auf ihre Beeinflussung der Sulfonierung des Benzols hin untersucht. Die Auswahl geschah in der Absicht, einen möglicherweise vorhandenen Zusammenhang mit der Stellung der Elemente im natürlichen System zu ermitteln. Da Behrend und Mertelsmann als Vertreter der ersten, zweiten und achten Familie das Natrium, Quecksilber und Eisen bereits verwendet hatten, wurden zunächst das Aluminium, Blei, Arsen, Selen und Mangan als Vertreter der dritten bis siebenten Familie untersucht, ferner als nächster Verwandter des hervorragend wirksamen Quecksilbers das Cadmium und aus gleich zu erörternden Gründen das Wismut.

Digitized by Google

Die Sulfonierung des Benzols wurde in der von Behrend und Mertelsmann angegebenen Weise durch Einleiten von Benzoldampf in erhitzte Schwefelsäure vorgenommen, die Sulfonsäuren wurden zunächst in Gestalt ihrer Natronsalze annähernd und dann nach Überführung in die Sulfonchloride durch Krystallisation dieser aus Ligroin vollständig getrennt. Um den Anschluß an die Versuche von Behrend und Mertelsmann zu gewinnen, wurden deren Versuche ohne Katalysator und mit Quecksilber wiederholt. Die Ergebnisse stimmten mit den ihrigen gut überein.

Holleman und Polak haben die Zusammensetzung der Gemische der Sulfonchloride nicht durch Isolierung der einzelnen Chloride, sondern durch Bestimmung der Erstarrungspunkte ermittelt. Von der Anwendung dieser einfachen und eleganten Methode wurde zu Gunsten der zeitraubenden und mühsamen Trennung durch Auslese der Krystalle abgesehen, da man hier die einzelnen Verbindungen in reinem Zustande in die Hände bekommt und somit vor möglichen Irrtümern gesichert ist.

In der folgenden Tabelle sind die Versuchsergebnisse kurz zusammengefaßt. Angegeben sind nur die prozentischen Ausbeuten an Benzolparadisulfonchlorid, die sich mit denen an Metachlorid zu 100 ergänzen; nur bei den Versuchen mit Blei, wo auch 9,5 Proz. Monosulfonsäure entstand, ist die Ausbeute an Metadisulfonsäure entsprechend geringer. Der Versuch mit Eisen als Katalysator ist der Arbeit von Behrend und Mertelsmann entnommen.

Katalysator . . .	—	Hg	Cd	Al	Pb	As	Bi	Se	Mn	Fe
Versuch I	1,4	32,6	4,2	14,6	9,2	9,2	8,7	verkohlt	1,5	10,4
Versuch II . . .	1,2	30,4	5,3	13,9	10,1	9,4	9,4		3,9	—
Mittel	1,3	31,5	4,7	14,3	9,7	9,3	9,0		2,7	10,4

Hiernach zeigt das Quecksilber weitaus die stärkste Wirkung, während die des Mangans kaum merklich ist. Alle übrigen Elemente beschleunigen die Bildung der

Digitized by Google

Paradisulfonsäure mit mittlerer Stärke, am wenigsten gerade der nächste Verwandte des Quecksilbers, das Cadmium mit 4,7 Proz. Die für Blei, Arsen, Wismut und Eisen gefundenen Werte liegen mit 9,0—10,4 Proz. bemerkenswert nahe beieinander, während der für Aluminium beobachtete den Mittelwert davon, 9,7 Proz., etwa um die Hälfte überschreitet.

Ganz eigenartig verhalten sich Blei und Selen. Das Blei verzögert die weitere Sulfonierung der Benzolmonosulfonsäure ganz erheblich, während es die Umwandlung der Meta- in die Paradisulfonsäure ebenso stark beschleunigt wie Arsen, Wismut und Eisen. Neben im Mittel 9,7 Proz. Paradisulfonsäure wurden 80,8 Proz. Metadisulfonsäure und 9,5 Proz. Monosulfonsäure erhalten. Der Anteil der Paradisulfonsäure an der Gesamtmenge der Disulfonsäuren beträgt demnach 10,7 Proz. Möglicherweise könnte übrigens das Auftreten der Monosulfonsäure nicht auf einer Verzögerung der weiteren Sulfonierung, sondern auf katalytischer Beschleunigung der Hydrolyse einer der Disulfonsäuren durch das Blei beruhen. Wahrscheinlich ist das indessen nicht gerade, da ein Katalysator aus theoretischen, durch die Erfahrung bestätigten Gründen ein stabiles chemisches Gleichgewicht nicht verschieben kann. Es bleibt aber zu beachten, daß im wirklichen stabilen Gleichgewicht zwischen Benzol, Schwefelsäure und Wasser unter den eingehaltenen Bedingungen möglicherweise auch Monosulfonsäure vorhanden sein könnte und nur deshalb nicht auftritt, weil eine der Reaktionen, welche zu diesem Gleichgewicht führt, nämlich die Hydrolyse der Disulfonsäure, ohne Katalysator zu langsam verläuft, um in der gegebenen Zeit bemerklich zu werden. Mit anderen Worten würde dann also das endgültige Gleichgewicht mit der Bildung von 67 Proz. Meta- und 33 Proz. Paradisulfonsäure noch gar nicht erreicht sein. Sehr einfach würde sich aber die Durchführung einer solchen Deutung nicht gestalten, weil dazu noch unbewiesene Hilfsannahmen nötig wären.

Digitized by Google

Die Aufklärung dieser Verhältnisse muß weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.

Da sowohl das Quecksilber als auch das Blei, also zwei Elemente von hohem Atomgewicht, besonders ausgezeichnete katalytische Wirkung, freilich in ganz verschiedener Richtung, gezeigt hatten, wurde auch noch das Wismut in die Untersuchuug einbezogen. Wie die Tabelle zeigt, wurde aber kein außergewöhnlich großer Einfluß beobachtet.

Im Gegensatz zu allen anderen bisher untersuchten Elementen erwies sich das Selen, in Form von seleniger Säure, bei 235° als starker Oxydationskatalysator, so daß überhaupt so gut wie gar keine Sulfonsäuren entstanden. Beim Einleiten von Benzoldampf verkohlte vielmehr die ganze Masse unter freiwilliger Temperatursteigerung und Entwicklung von schwefliger Säure vollständig. Bei 160—170° blieb die Oxydation aus, es bildete sich nur Benzolmonosulfonsäure; ein Kontrollversuch ohne Katalysator bei dieser Temperatur ergab ebenfalls nur Monosulfonsäure.

Soweit sich bis jetzt übersehen läßt, ist also das Verhalten der verschiedenen Elemente als Katalysatoren bei der Sulfonierung des Benzols eine ganz individuelle, von ihrer Stellung im natürlichen System unabhängige Eigenschaft.

Experimenteller Teil.

In einer tubulierten Retorte von 300 ccm Inhalt wurden 100 g reine Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84, entsprechend 97 Proz. H_2SO_4) mit oder ohne Zusatz des Katalysators über freier Flamme bei den ersten Versuchen auf 240—250° erhitzt und die Dämpfe von 25 g Benzol unter Einhaltung der Temperatur hindurch geleitet. Das nicht absorbierte Benzol wurde kondensiert und in den Destillierkolben zurückgebracht, bis im Verlauf von etwa einer Stunde alles verbraucht war. Später zeigte es sich, daß die Absorption bei 235—245° schneller erfolgte, daher wurde bei den weiteren Ver-

Digitized by Google

suchen stets bei dieser Temperatur gearbeitet, nachdem besondere Versuche mit Quecksilber und ohne Katalysator gezeigt hatten, daß das Ergebnis dadurch nicht wesentlich beeinflußt wird. Die Sulfonsäuren wurden in bekannter Weise in die Natronsalze übergeführt und diese durch Eindampfen in 3—4 Fraktionen abgeschieden. Da das Natronsalz der Paradisulfonsäure, wie Behrend und Mertelsmann fanden, in einer konz. Lösung des Salzes der Metasäure fast unlöslich ist, findet es sich hauptsächlich in der ersten Fraktion, höchstens enthält die zweite noch kleinere Mengen davon.

Die einzelnen Fraktionen wurden bei 150° getrocknet und in die Chloride übergeführt. Am zweckmäßigsten erwies sich zweistündiges Erhitzen des innigen Gemisches mit der 1,6fachen Menge Phosphorpentachlorid im Ölbade am Steigrohr auf 140—160° (im Bade gemessen). Die Masse wurde dann in etwa die zehnfache Menge Eis und Wasser gegossen, der feste Kuchen zerrieben, abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Die Zerlegung in Meta- und Parachlorid gelang am besten durch Krystallisation aus der dreißigfachen Menge siedenden Ligroins, Siedep. 70—135°, in Krystallisierschalen. Destillation des verwendeten Handelsproduktes über Natrium erwies sich als unnötig.

Die großen Krystalle des Metachlorids lassen sich leicht mit der Pinzette auslesen und von etwa aufgewachsenen Nädelchen des Parachlorids mit einem zugespitzten Hölzchen befreien. Auch zum Loslösen festsitzender Krystalle benutzt man am besten das Hölzchen, da sie sonst leicht zerbrechen. Die übrig bleibenden Nädelchen des Parachlorids können dann mit Hilfe eines Silberspatels leicht herausgehoben werden. Die Mutterlaugen werden bei Zimmertemperatur eingeengt und die schließlich zurückbleibenden Krusten wieder aus der dreißigfachen Menge Ligroin umkrystallisiert usf.

Das Parachlorid krystallisiert stets in kleinen Nädel-

Digitized by Google

chen vom Schmelzp. 137—139°, das Metachlorid in großen, derben, wasserhellen, kurzen Prismen vom Schmelzp. 61°. Diese Form wurde aber nur beobachtet, wenn gleichzeitig Parachlorid vorhanden war. Bei völliger Abwesenheit dieses bildeten sich lange, gestreifte Prismen, welche durch die ganze Schale hindurchschossen. Sind diese klein ausgebildet, so könnten sie unter Umständen zu Verwechslungen mit dem Parachlorid Anlaß geben. Bei einiger Übung ist das aber ausgeschlossen, um so sicherer, als diese Krystallform nur dann auftritt, wenn keine Paraverbindung beigemischt ist. In Zweifelsfällen gibt natürlich die Schmelzpunktsbestimmung sofort Aufschluß.

Die Versuchsergebnisse sind im folgenden tabellarisch zusammengestellt.

In der zweiten Vertikalkolumne finden sich die Mengen der aus 25 g Benzol erhaltenen, bei 150° getrockneten Natronsalze, in der dritten die Mengen der Rohchloride in Grammen, in der vierten in Prozenten der aus den Natronsalzen berechneten theoretischen. Die vierte bis sechste Kolumne enthalten die Mengen des reinen Meta- und Parachlorids und ihre Summen.

In der vorletzten Horizontalkolumne sind die Summen der einzelnen Produkte aufgeführt, in der letzten unter Natronsalze die Ausbeute in Prozenten der theoretischen und unter Meta- und Parachlorid der prozentische Anteil der einzelnen Chloride an deren Gesamtmenge.

Nur bei den Versuchen mit Blei sind die Tabellen etwas anders angeordnet.

Sulfonierung ohne Katalysator bei 240—250°.

Fraktion	Na-Salze	Roh-chloride	Proz.	p-Chlorid	m-Chlorid	Summe
I	13,7	10,1	75,6	0,4	6,7	7,1
II	15,3	11,4	76,5	—	8,2	8,2
III	26,7	18,3	70,4	—	13,6	13,6
Summe	55,7	39,8	73,3	0,4	28,5	28,9
	61,8 %			1,4 %	98,6 %	

Digitized by Google

Sulfonierung ohne Katalysator bei 235—245°.

Fraktion	Na-Salze	Roh-chloride	Proz.	p-Chlorid	m-Chlorid	Summe
I	2,5	1,8	73,8	0,5	0,9	1,4
II	30,0	25,3	86,5	—	21,3	21,3
III	32,4	24,8	78,5	—	18,9	18,9
Summe	64,9	51,9	82,0	0,5	41,1	41,6
	71,8 %			1,2 %	98,8 %	

Die beiden Versuche stehen unter sich und mit denen von Behrend und Mertelsmann, welche 0,87 Proz. p-Chlorid fanden, in guter Übereinstimmung.

Sulfonierung bei Gegenwart von 1 g Quecksilber.

a) *bei 240—250°.*

Fraktion	Na-Salze	Roh-chloride	Proz.	p-Chlorid	m-Chlorid	Summe
I	14,8	10,7	74,2	8,4	1,2	9,6
II	18,9	13,2	71,4	3,2	8,9	12,1
III	33,7	19,6	59,6	—	13,9	13,9
Summe	67,4	43,5	66,2	11,6	24,0	35,6
	74,6 %			32,6 %	67,4 %	

b) *bei 235—245°.*

I	13,5	12,2	92,7	10,1	—	10,1
II	19,5	18,0	94,7	1,0	15,2	16,2
III	23,0	15,0	67,0	—	10,3	10,3
Summe	56,0	45,2	82,8	11,1	25,5	36,6
	61,9 %			30,4 %	69,6 %	

Die Abweichungen von den Versuchen von Behrend und Mertelsmann, welche bei 240—250° 34,1 Proz. Parachlorid fanden, sind hier etwas größer, aber nicht erheblich genug, um das Bild wesentlich zu verändern.

Digitized by Google

Sulfonierung bei Gegenwart von 1,8 g entwässertem Cadmiumsulfat bei 235—245°.

Versuch 1.

Fraktion	Na-Salze	Roh-chloride	Proz.	p-Chlorid	m-Chlorid	Summe
I	22,5	18,9	86,3	1,8	16,3	18,1
II	26,0	22,4	88,2	0,6	20,3	20,9
III	25,0	22,7	93,0	—	19,1	19,1
Summe	73,5	64,0	89,3	2,4	55,7	58,1
	81,3 %			4,2 %	95,8 %	

Versuch 2.

I	5,7	4,2	75,5	2,1	1,8	3,9
II	23,0	19,5	87,1	0,5	17,3	17,8
III	14,0	10,5	76,9	—	8,9	8,9
IV	27,5	22,3	83,2	—	19,2	19,2
Summe	70,2	56,5	82,6	2,6	47,2	49,8
	77,9 %			5,2 %	94,8 %	

Mittelwert: 4,7 Proz. Parachlorid und 95,3 Proz. Metachlorid.

Sulfonierung bei Gegenwart von 1 g Aluminium bei 235—245°.

Versuch 1.

Fraktion	Na-Salze	Roh-Chloride	Proz.	p-Chlorid	m-Chlorid	Summe
I	11,0	9,1	85,0	4,5	3,6	8,1
II	21,0	17,7	86,4	1,8	13,4	15,2
III	38,2	28,5	76,6	—	19,8	19,8
Summe	70,2	55,3	80,8	6,3	36,8	43,1
	77,7 %			14,6 %	85,4 %	

Versuch 2.

I	15,0	12,2	83,6	3,8	5,4	9,2
II	23,8	19,0	81,9	2,2	13,5	15,7
III	29,6	21,6	74,8	—	18,4	18,4
Summe	68,4	52,8	79,2	6,0	37,3	43,3
	75,6 %			13,9 %	86,1 %	

Mittelwert: 14,3 Proz. Parachlorid und 85,7 Proz. Metachlorid.

Digitized by Google

Sulfonierung bei Gegenwart von 1,5 g Bleisulfat.

Während bei den früheren Versuchen die Sulfonchloride vollständig erstarrten, blieben sie hier teilweise flüssig. Die Krystalle wurden durch scharfes Absaugen von dem Öl getrennt und aus Ligroin umkrystallisiert. Das aus allen Fraktionen gewonnene Öl wurde vereinigt, im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure von anhaftendem Wasser befreit und unter vermindertem Druck destilliert.

Unter einem Druck von 21—25 mm ging etwa die Hälfte bei 125—130° über, dann stieg die Temperatur schnell auf 180°, und bis 200° destillierte der Rest. Die erste Fraktion bestand aus Benzolmonosulfonchlorid, für welches der Siedep. $_{10,7}$ = 116,3° angegeben wird. Zur Identifizierung wurde es durch Verreiben mit Ammoncarbonat in das Amid übergeführt, welches aus Wasser in Nadeln vom Schmelzp. 147—148° krystallisierte.

Die zweite Fraktion erstarrte beim Erkalten vollständig und zeigte ohne weitere Reinigung den Schmelzp. 59—60°, welcher durch Beimischung von Benzolmetadisulfonchlorid nicht verändert wurde. Es lag also nahezu reines Metadisulfonchlorid vor, für welches der Siedep. $_{10,5}$ = 195° angegeben wird.

Zur Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung des Öles wurde der Chlorgehalt und zur Kontrolle auch der Schwefelgehalt bestimmt.

0,3315 g wurden in heißem Ammoniak gelöst und nach dem Ansäuern mit Silbernitrat gefällt. Erhalten 0,3087 g AgCl.

Daraus berechnet sich ein Gehalt von 0,1609 g oder 45,52 Proz. Monosulfonchlorid und 0,1706 g oder 54,48 Proz. Disulfonchlorid.

0,2715 g Öl, mit Salpeter und Soda im Platintiegel geschmolzen, gaben 0,4131 g $BaSO_4$.

Daraus berechnen sich 0,1272 g oder 46,85 Proz. Monosulfonchlorid und 0,1443 g oder 53,15 Proz. Disulfonchlorid.

Als Mittelwert ergibt sich also, daß das Öl aus rund 46 Proz. Monosulfonchlorid und 54 Proz. Metadisulfonchlorid besteht.

In den folgenden Tabellen geben die mit * bezeichneten Zahlen die hiernach berechneten, in dem öligen Teil der Rohchloride enthaltenen Mengen der Bestandteile an.

Digitized by Google

Versuch 1 bei 240—250°.

Fraktion	Na-Salze	Roh-chloride fest	Roh-chloride ölig	p-Chlorid	m-Chlorid	Mono-chlorid	Summe
I	16,0	8,5	2,4	2,7	3,8	—	6,5
II	26,0	15,5	2,3	0,8	12,8	—	13,6
III	21,5	10,4	4,1	—	9,2	—	9,2
					4,8*	4,0*	8,8
Summe	63,5	34,4	8,8	3,5	30,6	4,0	38,1
				9,2 %	80,3 %	10,5 %	

Versuch 2 bei 235—245°.

I	23,0	14,1	3,1	4,3	7,3	—	11,6
II	16,0	14,2	—	0,2	11,9	—	12,1
III	25,0	15,5	5,1	—	12,8	—	12,8
					4,4*	3,8*	8,2
Summe	64,0	43,8	8,2	4,5	36,4	3,8	44,7
				10,1 %	81,4 %	8,5 %	

Im Mittel wurden also erhalten: 9,5 Proz. Monosulfonchlorid, 9,7 Proz. Para- und 80,8 Proz. Metadisulfonchlorid.

Sulfonierung bei Gegenwart von 1,3 g arseniger Säure bei 235—245°.

Versuch 1.

Fraktion	Na-Salze	Roh-chloride	Proz.	p-Chlorid	m-Chlorid	Summe
I	8,0	6,0	76,9	2,6	1,5	4,1
II	14,0	12,2	89,4	0,8	9,7	10,5
III	4,2	3,1	75,7	—	3,0	3,0
IV	30,4	25,1	84,4	—	19,2	19,2
Summe	56,6	46,4	84,1	3,4	33,4	36,8
	62,6 %			9,2 %	90,8 %	

Versuch 2.

I	8,0	5,5	70,5	1,2	3,2	4,4
II	6,7	4,1	62,8	1,9	1,5	3,4
III	12,8	8,5	68,1	—	5,9	5,9
IV	32,0	26,5	84,9	—	19,5	19,5
Summe	59,5	44,6	77,0	3,1	30,1	33,2
	65,8 %			9,4 %	90,6 %	

Mittelwert: 9,3 Proz. Parachlorid und 90,7 Proz. Metachlorid.

Digitized by Google

Sulfonierung bei Gegenwart von 1,1 g Wismutoxyd bei 235—245°.

Versuch 1.

Fraktion	Na-Salze	Roh-chloride	Proz.	p-Chlorid	m-Chlorid	Summe
I	18,6	16,3	90,1	2,0	13,1	15,1
II	30,3	26,2	88,7	2,3	22,9	25,2
III	14,5	11,4	80,6	—	9,2	9,2
Summe	63,4	53,9	87,2	4,3	45,2	49,5
	70,1 %			8,7 %	91,3 %	

Versuch 2.

I	12,8	10,4	83,3	2,3	6,9	9,2
II	28,8	24,3	86,5	2,1	19,3	21,4
III	25,0	20,9	85,7	—	16,5	16,5
Summe	66,6	55,6	85,6	4,4	42,7	47,1
	73,6 %			9,4 %	90,6 %	

Mittelwert: 9,0 Proz. Parachlorid und 91,0 Proz. Metachlorid.

Sulfonierung bei Gegenwart von 1,4 g seleniger Säure.

Als der Benzoldampf in die auf 235° erhitzte Säure eingeleitet wurde, stieg die Temperatur plötzlich bedeutend unter starker Entwicklung von Schwefeldioxyd. Obgleich die Flamme sofort entfernt wurde, trat vollständige Verkohlung ein und es gelang nicht, aus dem Produkt faßbare Substanzen zu isolieren. Die Schwefelsäure wurde fast völlig verbraucht, Sulfonsäuren waren nur in sehr geringer Menge gebildet.

Als der Versuch bei 160—170° wiederholt wurde, trat keine Verkohlung ein; es entstand aber nur Benzolmonosulfonsäure.

Die 3 Fraktionen der Natronsalze, im ganzen 46,1 g oder 80 Proz. der berechneten Menge, gaben nur öliges Chlorid, im ganzen 41,4 g. Bei einem Druck von 20 bis 26 mm ging nach einem geringen Vorlauf fast alles bei 125—135° über. Das in bekannter Weise dargestellte Amid zeigte den Schmelzpunkt des Benzolmonosulfonamids.

Digitized by Google

Genau so verlief die Reaktion, als das Benzol ohne Zusatz eines Katalysators bei 160—170° sulfoniert wurde. Erhalten wurden 55,5 g oder 96,1 Proz. der für benzolmonosulfonsaures Natron berechneten Menge Natronsalz in 3 Fraktionen und daraus im ganzen 43,9 g öliges Chlorid. Dieses ging unter einem Druck von 21—24 mm fast vollständig bei 125—130° über und wurde durch Überführung in das Amid als Benzolmonosulfonchlorid gekennzeichnet.

Bei 160—170° ist also das Selen unwirksam.

Sulfonierung bei Gegenwart von 2,7 g entwässertem Mangansulfat bei 235—245°.

Versuch 1.

Fraktion	Na-Salze	Rohchloride	Proz.	p-Chlorid	m-Chlorid	Summe
I	24,6	22,8	95,0	0,7	19,8	20,5
II	16,9	14,7	89,1	—	12,9	12,9
III	26,3	17,9	69,8	—	15,3	15,3
Summe	67,8	55,4	85,1	0,7	48,0	48,7
	75,0 %			1,5 %	98,5 %	

Versuch 2.

I	12,3	10,8	90,0	1,9	8,0	9,9
II	18,6	16,3	90,1	—	14,6	14,6
III	32,6	27,1	85,2	—	24,8	24,8
Summe	63,5	54,2	87,4	1,9	47,4	49,3
	70,3 %			3,9 %	96,1 %	

Mittelwert: 2,7 Proz. Parachlorid und 97,3 Proz. Metachlorid.

(Geschlossen am 28. Oktober 1915.)

Digitized by Google

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google